



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MIA ISOTALO  
LAIVAMOOTTORIPÄÄSTÖN HIUKKASTEN HAIHTUVUUS  
KOMPONENTEITTAIN

Diplomityö

Tarkastajat: Dos. Topi Rönkkö ja  
Prof. Timo Laaksonen  
Teknis-luonnontieteellisen tiedekun-  
nan dekaani on hyväksynyt  
tarkastajat ja aiheen 26.4.2017

## TIIVISTELMÄ

**MIA ISOTALO:** Laivamoottoripäästön hiukkasten haihtuvuus komponenteittain  
Tampereen teknillinen yliopisto  
Diplomityö, 101 sivua, 9 liitesivua  
Kesäkuu 2018  
Teknis-luonnontieteellinen diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma  
Pääaine: Kemia  
Tarkastajat: Dosentti Topi Rönkkö ja professori Timo Laaksonen  
Ohjaaja: erikoistutkija Hilikka Timonen

**Avainsanat:** laivamoottori, haihtuvuus, kemiallinen koostumus

Nykypäivinä laivaliikenteessä käytetyt moottorit ovat lähes aina dieselmoottoreita, joiden polttoaineena käytetään esimerkiksi raskasta tai keskiraskasta polttoöljyä. Toisaalta myös uudet ja ympäristöystävällisempinä pidetyt polttoainevaihtoehdot, kuten nesteytetty maakaasu, ovat yleistymässä laivaliikenteelle suunniteltujen tiukentuvien päästörajoitusten vuoksi. Laivaliikenteen pakokaasupäästöjen vähentämiseksi nykytasosta ja esimerkiksi eri polttoaineille sopivien tehokkaiden pakokaasun jälkikäsittelymenetelmien kehittämiseksi on pakokaasupäästön fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet tunnettava hyvin.

Tässä työssä tutkittiin laivamoottorista emittoituvien hiukkasten ominaisuuksia eli kokojakaumaa, lukumääräpitoisuutta ja haihtuvuutta kahden erillisen mittauskampanjan osalta. Lisäksi päästöhiukkasten kemiallinen koostumus ja yksityiskohtaisempi haihtuvuus kemiallisin komponenteittain määritettiin ensimmäisen mittauskampanjan aerosolimassaspektrometridatasta. Primääripäästöhiukkasten lisäksi tässä työssä käsitellään ikäännytetyn hiukkaspäästön ominaisuuksia. Ensimmäisessä SEA-EFFECTS BC -projektin osana toteutetussa mittauskampanjassa testimoottori oli 1,6 MW:n diesellaivamoottori. Jälkimmäistä HERE-projektin osana toteutettua mittauskampanjaa varten kyseinen dieselmoottori muunnettiin myös maakaasulla toimivaksi rinnakkaispolttoainemoottoriksi. Ensimmäisessä mittauskampanjassa tutkitut moottorikuormat olivat 25 % ja 75 % sekä jälkimmäisessä 40 % ja 85 %. Tutkitut polttoaineet dieselmoottorille olivat raskas ja keskiraskas polttoöljy, meridiesel ja biopolttoaine. Rinnakkaispolttoainemoottorin polttoaineena käytettiin maakaasua sekä matalalla että korkealla pilottipolttoainemäärällä, kevyttä polttoöljyä ja meridieseliä. Pilottipolttoaine oli kevyttä polttoöljyä.

Kummallakin testimoottorilla laivamoottoripäästöstä mitattujen hiukkaskokojakaumien huippukohdat havaittiin alle 100 nm:n hiukkaskoossa sekä primääripäästön että ikäännytetyn päästön tapauksissa kaikissa tutkituissa mittaustilanteissa. Aerosolimassaspektrometrimittausten perusteella sekä dieselmoottorista suoraan emittoituvan primääripäästön että ikäännytetyn päästön havaittiin sisältävän merkittävät massapitoisuudet orgaanisia yhdisteitä ja mustaa hiiltä kaikilla polttoaineilla. Polttoaineen rikkipitoisuuden kasvaessa päästöhiukkasista havaittavan sulfaatin määrä kasvoi. Kaikilla polttoaineilla ikäänntyneen päästön hiukkasista mitatut sulfaatin ja nitraatin massapitoisuudet olivat huomattavasti suurempia primääripäästöön verrattuna. Kemiallisista komponenteista orgaanisten yhdisteiden ja sulfaatin haihtuvuus pystyttiin määrittämään hiukkaspäästöstä parhaiten ja yleisesti puolet niiden massapitoisuudesta oli haihtunut alle 150 °C:n lämpötiloissa kaikissa tarkastelutilanteissa, kun vertailukohtana käytettiin 45 °C:ssa havaittuja massapitoisuuksia.

## ABSTRACT

**MIA ISOTALO:** Composition specific volatility of particles emitted by marine engine

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 101 pages, 9 Appendix pages

June 2018

Master's Degree Programme in Science and Engineering

Major: Chemistry

Examiners: Docent Topi Rönkkö and Professor Timo Laaksonen

Supervisor: Senior Research Scientist Hilikka Timonen

**Keywords:** marine engine, volatility, chemical composition

Marine engines are nowadays mainly diesel engines, which use, for example, heavy or intermediate fuel oil as a fuel. On the other hand, new and environmentally friendly fuel options, like liquefied natural gas, are rising because of planned tightening emission standards for shipping. To decrease shipping exhaust emissions from the current level and to develop efficient engine exhaust aftertreatment methods, which are suitable for different fuels, the physical and chemical characteristics of the exhaust emission have to be known comprehensively.

In this work, properties of emission particles emitted from a marine engine (i.e. size distribution, particle number concentration and volatility) were investigated using data from two measurement campaigns. Chemical composition and more detailed composition specific volatility of emission particles were also studied using the aerosol mass spectrometry data of the first measurement campaign. Properties of both, primary and aged emission particles, are under investigation in this work. The first measurement campaign was organized as a part of SEA-EFFECTS BC -project. Tests were made with a 1.6 MW marine diesel engine. Used engine loads were 25 % and 75 % and the engine was fuelled with heavy and intermediate fuel oil, marine diesel oil and biofuel. The latter measurement campaign was a part of HERE-project. For this measurement campaign, the marine diesel engine used in the first campaign was modified to dual-fuel engine able to run also with natural gas. In the latter measurement campaign, dual-fuel tests were made with engine loads of 40 % and 85 % and tested fuels were natural gas with low and high amount of pilot fuel (light fuel oil), light fuel oil and marine diesel oil.

The highest number concentrations in the measured particle size distributions were observed under 100 nm in particle size in all experiments. Aerosol mass spectrometry measurements showed that primary particles emitted directly from the marine diesel engine and also aged emission contain significant mass concentrations of organic compounds and black carbon with all used fuels. There was also a correlation between the sulfur content of the fuel and the amount of sulfate observed in the particles. Measured mass concentrations of sulfate and nitrate were considerably higher in the aged particles than primary particles with all fuels. The volatility of organic compounds and sulfate could be determined most easily from the particulate phase. Half of their mass concentrations had generally vaporized below 150 °C in all cases compared to mass concentrations in 45 °C.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa aerosolifysiikan tutkimusyksikön päästöryhmässä. Työ sisältää mittaustuloksia kahdesta mittauskampanjasta, joista ensimmäinen on toteutettu osana SEA-EFFECTS BC -projektia (Shipping emissions in the Arctic – Black Carbon) ja jälkimmäinen osana HERE-projektia (Health relevant and energy efficient regulation of exhaust particle emissions). Käytännön mittaamiseen osallistuin itse jälkimmäisenä toteutetun mittauskampanjan osalta. SEA-EFFECTS BC -projektin rahoittajia ja yhteistyökumppaneita olivat Wärtsilä, Pegasor, Spectral Engines, VG-Shipping, Oiltanking Finland Oy, Kine Robotics, Gasmet, HaminaKotka Satama Oy, Tekes, Ilmatieteen laitos, VTT, TTY ja Turun yliopisto. HERE-projektissa rahoittajina ja yhteistyökumppaneina olivat AGCO Power, Dinex Ecocat, Pegasor, Wärtsilä, Neste, Dekati, Tekes, Ilmatieteen laitos, VTT, TTY ja Turun ammattikorkeakoulu. Molemmat mittauskampanjat on toteutettu tiiviissä yhteistyössä VTT:n ja Ilmatieteen laitoksen kanssa.

Laajan mittauskampanjan suorittaminen vaatii usean ihmisen työpanosta ja yhteistyötä. Haluan kiittää VTT:ltä mittauksissa mukana olleita henkilöitä yleisistä mittausjärjestelyistä huolehtimisesta ja yhteistyöstä mittausten aikana. Kiitos myös Ilmatieteen laitoksen ja oman tutkimusyksikkömme mittauksiin osallistuneille henkilöille mittausten suorittamisesta sujuvana tiimityönä. Erityisesti omasta päästöryhmästämmme haluan kiittää HERE-projektin mittauskampanjassa vastuuhenkilöinä olleita diplomi-insinööri Niina Kuittista ja diplomi-insinööri Jenni Alasta opastuksesta aerosolimittausten tekemiseen. Kiitos myös diplomi-insinööri Pauli Simoselle opastuksesta ja mittausavusta liittyen ikääntyen päästöaerosolin mittaamiseen onnistuneesti. Aerosolimittausten tekemiseen opastamisen lisäksi haluan kiittää diplomi-insinööri Niina Kuittista mittaustulosten käsittelyyn liittyvästä korvaamattomasta perehdyttämisestä ja opastuksesta. Omien töidesi ohella ehdit aina vastailla kysymyksiini ja käydä työtä edistäviä keskusteluja. Ilmatieteen laitoksen erikoistutkija Hilkka Timosta kiitän työni ohjaamisesta sekä hyvästä opastuksesta liittyen aerosolimassaspektrometridatan käsittelyyn. Dosentti Topi Rönkköä haluan kiittää työn tekemistä edistävästä keskustelusta ja neuvoista sekä työni tarkastamisesta. Kiitos myös professori Timo Laaksoselle työn kommentoimisesta ja tarkastamisesta.

Ystäviäni kiitän tärkeän vastapainon tuomisesta opiskeluun ja työhön. TTY:n myötä kiitos Juuso, Milja, Essi, Elina ja monet muut myötäelämisestä niin opinnoissa kuin vapaa-ajallakin. Suuri kiitos myös rakkaalle perheelleni pyyteettömästä tuesta ja kannustuksesta sekä opinnoissa että muussakin elämässä.

Tampereella, 21.5.2018

Mia Isotalo

# SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO .....	1
2.	ILMAKEHÄN AEROSOLIHUUKKASET .....	3
2.1	Hiukkas- ja massakokojakauma .....	3
2.2	Primäärinen aerosoli .....	6
2.3	Sekundäärinen aerosoli .....	7
2.3.1	Sekundäärinen epäorgaaninen aerosoli (SIA) .....	7
2.3.2	Sekundäärinen orgaaninen aerosoli (SOA) .....	9
2.4	Fysikaaliset ja kemialliset prosessit aerosoleissa .....	11
2.5	Aerosolien vaikutus elinympäristöön .....	13
2.5.1	Aerosolihiukkasten terveysvaikutukset .....	13
2.5.2	Aerosolihiukkasten ilmastovaikutukset .....	16
3.	AEROSOLIHUUKKASTEN KOOSTUMUS JA HAIHTUVUUS .....	18
3.1	Haihtuvuuden ja koostumuksen mittaamenetelmät .....	18
3.2	Ilmakehän pienhiukkasten orgaanisten komponenttien nimeäminen .....	20
3.3	Ilmakehän aerosolin koostumus .....	22
3.4	Ilmakehäaerosolien haihtuvuus .....	24
3.5	Moottoripäästön koostumus ja ominaisuudet .....	26
3.6	Moottoripäästön haihtuvuus .....	28
4.	MITTAUSMENETELMÄT .....	32
4.1	Testimoottori ja tutkittavat polttoaineet .....	32
4.2	Mittausjärjestely .....	34
4.3	Näytteen käsittely .....	35
4.3.1	Näytteenotto ja vaihtoehtoiset laimennusmenetelmät .....	36
4.3.2	Ikäännytetyn päästöaerosolin tuottaminen .....	37
4.3.3	Haihtuvuustutkimukset .....	38
4.4	Mittalaitteet .....	39
4.4.1	Kemiallisen koostumuksen määrittäminen AMS:llä .....	39
4.4.2	Hiukkaspitoisuuden määrittäminen CPC:llä .....	41
4.4.3	Hiukkaskokojakauman määrittäminen SMPS:llä .....	42
4.4.4	Muut mittaukset .....	44
4.4.5	Kaasujen mittaaminen .....	46
4.5	Tulosten käsittely .....	46
4.5.1	Laimennuskertoimen määrittäminen .....	47
4.5.2	Hiukkahäviöt .....	47
4.5.3	Aerosolimassaspektrometrin datankäsittely .....	48
5.	TULOSTEN TARKASTELU .....	49
5.1	Primääripäästön hiukkaskokojakaumat .....	49
5.2	Ikäännytetyn päästöaerosolin hiukkaskokojakaumat .....	56
5.3	Primääripäästön haihtuvuus komponenteittain .....	61
5.4	Ikäännytetyn päästöaerosolin haihtuvuus komponenteittain .....	68

5.5	Lähempi tarkastelu mustalle hiilelle .....	74
5.6	Virhelähteet .....	77
6.	YHTEENVETO .....	79
	LÄHTEET .....	82

LIITE A: HERE-PROJEKTIN MITTAUSJÄRJESTELY

LIITE B: SEA-EFFECTS BC -PROJEKTIN MITTAUSJÄRJESTELY

LIITE C: KEMIALLISET KOOSTUMUKSET POLTTOAINEITTAIN ERI MITTAUS-  
TILANTEISSA

LIITE D: TERMODENUUDERIN LÄMPÖTILARAMPPIMITTAUKSET SEA-EF-  
FECTS BC -PROJEKTIN MITTAUSKAMPANJASTA

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

c	Konsentraatio
D <sub>p</sub> tai d <sub>p</sub>	Hiukkasen halkaisija
d <sub>50</sub>	Leikkausraja
m	Massa
m/z	Massavaraussuhde
m-%	Prosenttia massasta
N	Lukumääräpitoisuus
T	Lämpötila
AE33	Etalometri (Magee Scientific, malli Aethalometer AE33)
BBOA	Biomassanpolttoaerosoli (engl. Biomass Burning Organic Aerosol)
BC	Musta hiili (engl. Black Carbon)
BIO	Biopolttoaine
BSOA	Eloperäinen sekundäärinen orgaaninen aerosoli (engl. Biogenic Secondary Organic Aerosol)
CCN	Pilvien tiivistymisydin (engl. Cloud Condensation Nuclei)
CLD	Kemiluminesenssidetektor (engl. Chemiluminescence Detector)
CNG	Puristettu maakaasu (engl. Compressed Natural Gas)
COA	Ruuanvalmistusaerosoli (engl. Cooking Organic Aerosol)
CPC	Kondensatiohiukkaslaskuri (engl. Condensation Particle Counter)
CS	Katalyyttinen erotin (engl. Catalytic Stripper)
DF	Rinnakkaispolttoaine (engl. Dual Fuel)
DMA	Differentiaalinen liikkuvuusanalysointilaitteisto (engl. Differential Mobility Analyzer)
DR	Laimennussuhde tai -kerroin (engl. Dilution Ratio)
EC	Alkuainehiili (engl. Elemental Carbon)
EEPS	Moottoripakokaasun hiukkaskokoluokittelija (engl. Engine Exhaust Particle Sizer)
ELPI	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical Low Pressure Impactor)
ELV-	Erityisen huonosti haihtuva (engl. Extremely Low Volatility)
ESP	Sähkösuodatin (engl. Electrostatic Precipitator)
GDI	Bensiinin suoraruiskutus (engl. Gasoline Direct Injection)
HC	Hiilivety
HFO	Raskas polttoöljy (engl. Heavy Fuel Oil)
HOA	Hiilivetytyyppinen orgaaninen aerosoli (engl. Hydrocarbon-like Organic Aerosol)
HRLPI	Korkearesoluutioinen alipaineimpaktori (engl. High Resolution Low Pressure Impactor)

IFO	Keskiraskas polttoöljy (engl. Intermediate Fuel Oil)
IV-	Keskitasoisesti haihtuva (engl. Intermediate Volatility)
IVOC	Keskitasoisesti haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Intermediate Volatility Organic Compound)
LFO	Kevyt polttoöljy (engl. Light Fuel Oil)
LNG	Nesteytetty maakaasu (engl. Liquefied Natural Gas)
LV-	Huonosti haihtuva (engl. Low Volatility)
LVOC	Huonosti haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Low Volatility Organic Compound)
MCOA	Lihanvalmistusaerosoli (engl. Meat-Cooking Organic Aerosol)
MDO	Meridiesel (engl. Marine Diesel Oil)
MFC	Massavirtasäädin (engl. Mass Flow Controller)
MGO	Meriliikenteen kaasuöljy (engl. Marine Gas Oil)
MOA	Merestä peräisin oleva orgaaninen aerosoli (engl. Marine Organic Aerosol)
NDIR	NDIR-menetelmä (engl. Non-Dispersive Infrared)
NG + matala	Maakaasu + matala pilottipolttoainemäärä
NG + korkea	Maakaasu + korkea pilottipolttoainemäärä
OC	Orgaaninen hiili (engl. Organic Carbon)
OOA	Hapettunut orgaaninen aerosoli (engl. Oxygenated Organic Aerosol)
OPOA	Hapettunut primäärinen orgaaninen aerosoli (engl. Oxygenated Primary Organic Aerosol)
PA	Primäärinen aerosoli (engl. Primary Aerosol)
PAM	Potentiaalinen aerosolimassa (engl. Potential Aerosol Mass)
PM <sub>2,5</sub>	Alle 2,5 µm:n kokoisten hiukkasten massa
PMF	Positiivinen matriisien faktorianalyysi (engl. Positive Matrix Factorization)
POA	Primäärinen orgaaninen aerosoli (engl. Primary Organic Aerosol)
PPS-M	PPS-M-sensori (engl. Pegasor Particle Sensor M)
PSM	Hiukkaskoon kasvattaja (engl. Particle Size Magnifier)
PTD	Huokoinen putki -laimennin (engl. Porous Tube Diluter)
rBC	Kuumankestävä musta hiili (engl. refractive Black Carbon)
SA	Sekundäärinen aerosoli (engl. Secondary Aerosol)
SIA	Sekundäärinen epäorgaaninen aerosoli (engl. Secondary Inorganic Aerosol)
SMPS	Pyyhkäisevä liikkuvuuskokoluokittelija (engl. Scanning Mobility Particle Sizer)
SOA	Sekundäärinen orgaaninen aerosoli (engl. Secondary Organic Aerosol)
SP2	SP2-mittalaite (engl. Single Particle Soot Photometer)
SP-AMS	Aerosolimassaspektrometri (engl. Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer)
SV-	Kohtalaisesti haihtuva (engl. Semivolatile)



SVOC	Kohtalaisesti haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Semivolatile Organic Compound)
TBOA	Roskanpolttoaerosoli (engl. Trash Burning Organic Aerosol)
TD	Termodenuuder (engl. Thermodenuder)
TEM	Läpäisyelektronimikroskooppi (engl. Transmission Electron Microscopy)
THC	Kokonaishiilivedyt (engl. Total Hydrocarbons)
TSAR	TSAR-läpivirtausreaktori (engl. TUT Secondary Aerosol Reactor)
UCM	Määrittämätön moninainen seos (engl. Unresolved Complex Mixture)
V-	Helposti haihtuva (engl. Volatile)
VBS	VBS-malli eli kaasu-hiukkas-osittumista selittävä teoria (engl. Volatility Basis Set)
VOC	Helposti haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Volatile Organic Compound)
VTDMA	Haihtuvuus-tandemliikkuvuusanalysaattori (engl. Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer)

# 1. JOHDANTO

Ilmakehän pienhiukkasten ajatellaan olevan yhteydessä useisiin haitallisiin terveysvaikutuksiin (Pope ja Dockery, 2006). Etenkin moottorikäyttöisistä ajoneuvoista peräisin olevien päästöjen ajatellaan olevan erityisesti yhteydessä sydän- ja verisuonitauteihin liittyvään kuolleisuuteen (Laden et al., 2000). Lisäksi pienhiukkaset vaikuttavat maapallon säteilytasapainon kautta ilmastoomme. Hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta riippuen hiukkaset joko heijastavat tai absorboivat maapallolle avaruudesta tulevan auringon säteilyn. (Schulz et al., 2006)

Aerosolipienhiukkasten kemialliseen koostumukseen ja haihtuvuuteen liittyvät tieteelliset tutkimukset ovat hyvin useasti tehty suoraan ilmakehästä (esimerkiksi Huffman et al., 2009a) ja tutkimuksia suoraan itse päästölähteestä on tehty maailmanlaajuisesti huomattavasti vähemmän. Päästölähteiden haitallisten terveys- ja ympäristövaikutusten laajemman tiedostamisen myötä myös kiinnostus suoraan päästölähteestä suoritettuja erilaisia päästömittauksia kohtaan on kasvanut huomattavasti viime vuosikymmeninä (Dockery et al., 1993). Tämä diplomityö on tehty osana mittauksia, joissa käytettiin aerosolimassaspektrometriä monien muiden aerosolimittalaitteiden lisäksi laivamoottorista emittoituvan pienhiukkaspäästön fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien määrittämiseen.

Tällä hetkellä laivaliikenteessä käytetyt moottorit ovat hyvin usein dieselmoottoreita, joiden polttoaineena käytetään esimerkiksi raskasta polttoöljyä. Toisaalta laivaliikenteelle suunniteltujen tiukentuvien päästörajoitusten vuoksi myös uudet ja puhtaampina pidetyt polttoainevaihtoehdot ovat yleistymässä. Esimerkiksi nesteytetyn maakaasun käyttö on viime aikoina kasvanut laivaliikenteessä. (Vermeire, 2012) Maakaasua pidetään yleisesti ympäristöystävällisenä polttoainevaihtoehtona, sillä esimerkiksi dieselmoottoreihin verrattuna kaasumoottoreiden hiukkasmassapäästöt ovat huomattavasti pienempiä (Jayaratne et al., 2008).

Vaikka laivamoottorista emittoituvaan aerosolipäästöön liittyvää tutkimusta on löydettyä kirjallisuudesta jonkin verran, vain pieni osa tutkimuksesta käsittelee laivojen hiukkaspäästöjen kemiallista koostumusta ja haihtuvuutta. Maakaasumoottoreiden hiukkaspäästöjä on puolestaan ylipäättään tutkittu verrattain hyvin vähän ja olemassa oleva tutkimus keskittyy vahvasti maakaasukäyttöisiin linja-autoihin (esimerkiksi Jayaratne et al., 2012). Jotta laivaliikenteen aiheuttamia päästöjä pystyttäisiin vähentämään nykyisestä tasosta, on erilaisten polttoaineiden käytöstä syntyvien pakokaasupäästöjen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet tutkittava kattavasti esimerkiksi ennen uusien polttoaineiden laajempaa käyttöönottoa. Lisäksi pakokaasupäästön ominaisuuksien tarkka tunteminen

on tärkeää myös uusien ja tehokkaampien pakokaasupäästöjä alentavien jälkikäsittelymenetelmien kehittämiseksi sekä vanhoille että uusille tuleville laivapolttoaineille.

Diplomityö sisältää mittaustuloksia kahdesta erillisestä mittauskampanjasta, joista ensimmäinen mittauskampanja on toteutettu osana SEA-EFFECTS BC -projektia (Shipping emissions in the Arctic – Black Carbon) ja jälkimmäinen mittauskampanja osana HERE-projektia (Health relevant and energy efficient regulation of exhaust particle emissions). Jälkimmäisessä mittauskampanjassa olin myös itse mukana mittaamassa. SEA-EFFECTS BC -projektin tavoite oli arvioida mustan hiilen mittaamiseen olevassa olevia menetelmiä sekä kehittää uusia reaaliaikaisia mittaustapoja mustan hiilen mittaamiseksi. HERE-projektin tarkoituksena oli puolestaan keskittyä kulkuneuvojen ja moottoreiden päästöjen tutkimukseen ja tarjota vaihtoehtoisia ja kestävämpiä lähestymistapoja hiukkasmaisten päästöjen rajoittamiseksi terveysvaikutusten ja energiatehokkuuden näkökulmasta.

Tässä diplomityössä rajaudutaan tarkastelemaan laboratorio-olosuhteissa tehtyjen mittausten perusteella laivamoottorista emittoituvan hiukkaspäästön ominaisuuksia keskityen tarkemmin nimenomaan laivamoottoripäästön haihtuvuuden tarkastelemiseen. Tähän työhön sisältyvissä mittauksissa testimootorina käytettiin 1,6 MW:n dieselkäyttöistä laivamoottoria, mutta kyseinen testimootori muunnettiin jälkimmäistä HERE-projektin mittauskampanjaa varten rinnakkaispolttoainemoottoriksi, jonka polttoaineena voitiin käyttää myös maakaasua nestemäisten polttoaineiden lisäksi. Kummankin moottorin tapauksessa mittauksia suoritettiin käyttäen neljää erilaista polttoainetta ja kahta erilaista moottorikuormaa. Diplomityössä keskitytään määrittämään edellä mainitut erilaiset mittaustilanteet huomioiden päästöhiukkasten kokojakauma, lukumääräpitoisuus sekä haihtuvuus yleisellä tasolla molempien mittauskampanjoiden osalta. Laivamoottoripäästön kemiallinen koostumus ja haihtuvuus kemiallisin komponenteittain määritetään puolestaan rajautuen pelkästään SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan dieselmoottorilla suoritettuihin mittauksiin.

## 2. ILMAKEHÄN AEROSOLIHUUKKASET

Ilmakehäaerosoli on dynaaminen monifaasisysteemi, jossa kiinteät ja nestemäiset hiukkaset leijuvat kaasumaisessa väliaineessa. Aerosolihiukkaset ovat peräisin joko luonnollisista (biogeenisistä) tai ihmisperäisistä (antropogeenisistä) lähteistä. Luonnollisia aerosolihiukkasten lähteitä ovat esimerkiksi metsät sekä vesistöt ja ihmisperäisiä lähteitä muun muassa erilaiset polttoprosessit. Lisäksi uusia hiukkasia syntyy myös nukleaation kautta ilmakehässä. Halkaisijaltaan alle  $2,5\ \mu\text{m}$ :n hiukkasia kutsutaan pienhiukkasiksi ja alle  $100\ \text{nm}$ :n kokoisia hiukkasia ultrapieniksi hiukkasiksi. Hiukkasta, jonka halkaisija puolestaan on alle  $50\ \text{nm}$ :ä, kutsutaan nanohiukkaseksi. (Hinds, 1999)

Ilmakehäaerosoli jaetaan yleisesti primääriseen (engl. primary aerosol, PA) ja sekundääriseen aerosoliin (engl. secondary aerosol, SA). Aerosolihiukkaset voivat ilmakehässä koostua siis erilaisia muuntumaprosesseja ja kemiallisia reaktioita. Kemiallisesti hiukkaset voivat koostua sekä epäorgaanisista (sulfaatti, nitraatti, jne.) että orgaanisista yhdisteistä (hiilivedyt, jne.). Monilla alueilla suuri osa ympäristön pienhiukkasista on peräisin palamisprosesseista, minkä vuoksi aerosolihiukkaset sisältävät merkittäviä määriä sekä orgaanista hiiltä (engl. organic carbon, OC) että alkuainehiiltä (engl. elemental carbon, EC). (Seinfeld ja Pandis, 2006) Aerosolihiukkasten orgaanisten yhdisteiden osuus on siis usein huomattava ja tyypillisesti ulkoilmassa pienhiukkasten kokonaismassasta 20–90 % on orgaanista riippuen näytteenottoaikan sijainnista ja vuodenajasta (Kanakidou et al., 2005).

### 2.1 Hiukkas- ja massakokojakauma

Monodispersiivinen aerosoli koostuu yhdenkokoisista hiukkasista, ja se voidaan määrittää tarkasti yhden parametrin eli hiukkaskoon avulla. Suurin osa aerosoleista muodostuu kuitenkin erikokoisista hiukkasista, jolloin niiden jakaumaa kutsutaan polydispersiiviseksi. Polydispersiivisten aerosolien hiukkaskoot saattavat erota toisistaan jopa kahdella tai useammalla suuruusluokalla. Hiukkaskoko on yksi tärkeimmistä fysikaalisista ominaisuuksista, joka määrittelee voimakkaasti aerosolihiukkasen käyttäytymistä esimerkiksi erilaisissa fysikaalisissa ja kemiallisissa prosesseissa, minkä vuoksi aerosolitutkimuksissa pyritään lähtökohtaisesti saamaan aina tietoa myös hiukkaskokojakaumasta. (Hinds, 1999)

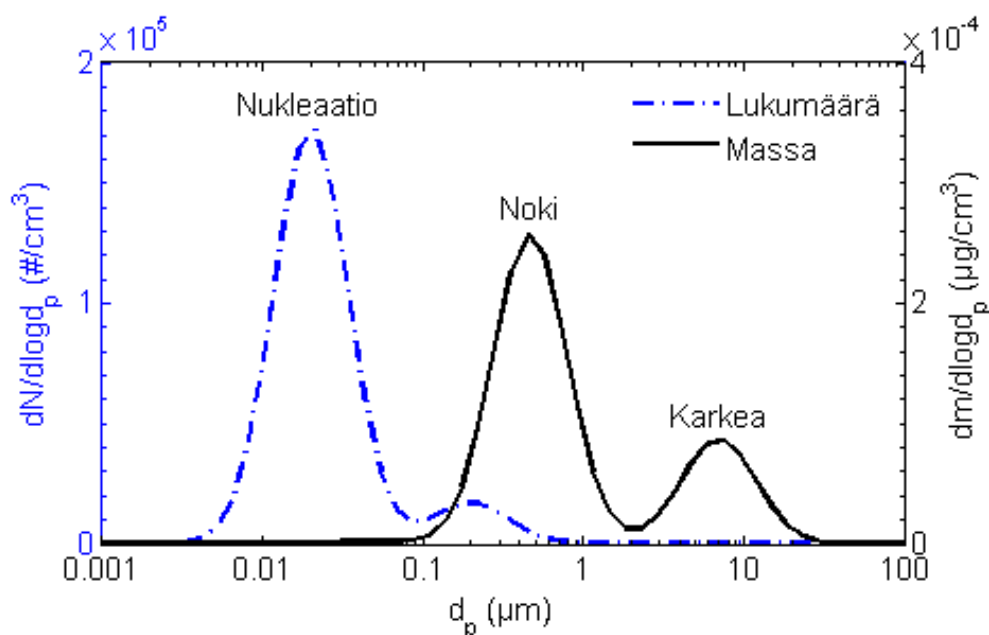
Aerosolin erilaisten hiukkaskokojen tarkastelemiseksi on järkevää käyttää apuna tilastollisia menetelmiä. Aerosolihiukkasten kokojakaumasta saadun empiirisen datan on huomattu noudattavan hyvin lognormaalialue jakaumaa, minkä vuoksi kyseistä jakaumaa käytetään laajasti aerosolihiukkasten kokoaanlyysiin. Tällöin hiukkaskokojakauma esitetään muodossa, jossa kuvaajan y-akselilla on kuvattuna suure  $dN/d\log D_p$  ja x-akselilla hiuk-

kasen halkaisija  $D_p$ . N kuvaa hiukkasten lukumäärää yksikkötilavuudessa ( $1/\text{cm}^3$ ). Hiukkaskokojakauma voidaan esittää myös hiukkasten massajakaumana, jolloin y-akseli on  $dm/d\log D_p$ , missä m on hiukkasten massa yksikkötilavuudessa ( $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ ). (Hinds, 1999) Tämän diplomityön kannalta mielenkiinto painottuu enemmänkin hiukkasten massan tarkasteluun, sillä työn tutkimusosassa keskeisessä asemassa ollut aerosolimassaspektrometri (engl. Aerosol Mass Spectrometer, AMS) määrittää nimenomaan pienhiukkasten massaa ja kemiallista koostumusta eikä lukumäärää. Tästä huolimatta diplomityön tulossiossa on esitetty myös lukumääräpitoisuuksien avulla hiukkaskokojakaumia, sillä ne antavat tärkeää pohjatietoa tutkimustulosten esittämiseen ja tarkempaan analysointiin.

Hiukkaskokojakauma esitetään aerosoleille usein eri hiukkaskokoalueita vastaavien moodien avulla. Esimerkiksi kaupunki-ilman aerosolin hiukkaskokojakaumasta on erotettavissa kolme moodia, jotka ovat nimeltään nukleaatiomoodi, akkumulaatiomoodi sekä karkea moodi. Eri moodeihin kuuluvilla hiukkasilla on erilaisen hiukkaskoon lisäksi erilaiset muodostumismekanismit ja erilaiset kemialliset koostumukset. Lisäksi eri moodien hiukkaset ovat peräisin erilaisista päästölähteistä. (Hinds, 1999) Nukleaatiomoodin hiukkaset ovat yleensä tyypillisesti hiukkaskokovälillä 5–100 nm, akkumulaatiomoodin välillä 100–2000 nm ja karkeamoodin hiukkaset yli 2  $\mu\text{m}$ :n kokoisia halkaisijaltaan (Kulkarni et al., 2011). Puhuttaessa ajoneuvopäästöistä kutsutaan akkumulaatiomoodia usein nimellä nokimoodi, koska suuri osa moodin hiukkasista on nokea.

Nukleaatiomoodi muodostuu pääosin hiukkasista, jotka ovat emittoituneet suoraan ilma-kehään palamisprosesseista tai muodostuneet ilmakehässä kaasuja ja hiukkasfaasin osittumisen eli partitioitumisen (engl. gas-particle partitioning) kautta. Akkumulaatiomoodi sisältää esimerkiksi palamishiukkasia ja nukleaatiomoodista peräisin olevia hiukkasia, jotka ovat koaguloituneet akkumulaatiomoodin hiukkasten kanssa. Karkeamoodin hiukkaset ovat tyypillisesti muun muassa tuulen kuljettamaa pölyä, meren aallokossa syntyneitä suolahaiukkasia tai ihmisen toiminnan seurauksena syntyneitä mekaanisesti tuotettuja hiukkasia, jotka ovat peräisin esimerkiksi maataloudesta, liikenteestä tai kaivostuotannasta. (Hinds, 1999)

Kemiallisesti ilmakehän aerosolihiukkaset sisältävät muun muassa epäorgaanisia yhdisteitä, kuten sulfaatteja, nitraatteja ja ammoniumia, sekä hiilipitoista ainesta, kuten orgaanisia yhdisteitä ja mustaa hiiltä (engl. black carbon, BC). Lisäksi ilmakehässä on erilaisia mekaanisten prosessien synnyttämiä hiukkasia eli esimerkiksi maankuoren aineksia, merisuolaa, metallioksideja ja vettä. Edellä mainituista sulfaattia, ammoniumia, orgaanista ja alkuaineperäistä hiiltä sekä tiettyjä siirtymämetalleja löytyy lähinnä pienhiukkasten kokoluokasta. Maankuoresta peräisin olevia aineita, kuten piitä, kalsiumia, magnesiumia, alumiinia ja rautaa, havaitaan usein olevan karkeamoodin hiukkasissa. Nitraatti voi esiintyä sekä pienhiukkasten että karkeamoodin hiukkaskokoalueella. (Seinfeld ja Pandis, 2006) Kuvassa 2.1 on esitetty tyypillinen pakokaasusta peräisin oleva hiukkas- ja massakokojakauma.



**Kuva 2.1** Pakokaasulle tyypillinen lukumäärä- ja massakokojakauma sekä kolme tunnistettua moodialuetta. Piirretty mukaillen lähdettä Kittelson (1998).

Kuvasta 2.1 nähdään, että suurin osa pakokaasuhiukkasten massasta sijaitsee akkumulaatio- eli nokimoodin alueella. Pakokaasun tapauksessa tämä hiukkaskokoalue sisältää hiilipitoisia agglomeraatteja ja niiden pinnalle adsorboituneita yhdisteitä. Nukleaatiomoodi puolestaan sisältää tyypillisesti enemmän kuin 90 % kokojakauman kokonaishiukkaslukumäärästä. Nukleaatiomoodin hiukkaset koostuvat usein haihtuvista orgaanisista yhdisteistä tai rikki- ja happipitoisista yhdisteistä, jotka muodostuvat pakokaasun laimentumisen tai jäähtymisen aikana. Nukleaatiomoodin hiukkasten sisältämät haihtuvat orgaaniset yhdisteet ovat lähinnä hiilivetyjä. (Kittelson, 1998)

Yleisesti moottoriajoneuvopäästöjen voidaan ajatella syntyvän kahdella eri tavalla. Pakokaasuhiukkaset voivat syntyä joko epätäydellisen palamisen tuloksena moottorin sylinterissä tai sen ulkopuolella, kun pakokaasu viilenee ja laimenee ilmakehässä. (esimerkiksi Maricq, 2006) Hiukkasten syntypaikka antaa tietoa hiukkasten syntytavasta ja haihtuvuudesta. Pakokaasun nukleaatiomoodin hiukkasia pidetään usein haihtuvina ja täten laimennusprosessin aikana nukleoitumalla syntyvinä, mutta viimeisten vuosikymmenien aikana tätä käsitystä on myös kyseenalaistettu (esimerkiksi Rönkkö et al., 2007). Nukleaatiomoodin hiukkasista suurimman osan on huomattu häviävän kuumennettaessa pakokaasupäästöä termodenuuderilla (engl. thermodenuuder, TD), mikä vahvistaa käsitystä siitä, että nukleaatiomoodin nanohiukkaset muodostuvat haihtuvista yhdisteistä (esimerkiksi Burt-scher et al., 1998). Termodenuuderin toimintaperiaate on esitetty myöhemmin luvussa 4.3.3. Toisaalta joidenkin tutkimusten mukaan osa nanohiukkasista saattaa sisältää haihtumattoman kiinteän ytimen, joka on muodostunut voiteluöljyn lisäaineista peräisin olevasta hiilipitoisesta tai metallisesta tuhkasta ennen laimennusprosessia (Kittelson, 1998;

Tobias et al., 2001). Rönkkö et al. (2007) tutkivat päästöjä suuritehoisista dieselmootto-reista ja päättelivät, että nanohiukkasilla on haihtumaton ydin, joka saattaa koostua hapettuneista metalleista tai pyrolysoiduista hiilivedyistä. Laimennusprosessissa ytimen koko voi kasvaa edelleen haihtuvien yhdisteiden tiivistyessä ydinhiukkasen pinnalle.

## 2.2 Primäärinen aerosoli

Primäärinen aerosoli koostuu hiukkasista, jotka ovat emittoituneet suoraan ilmakehään päästölähteestä. Primäärinen aerosoli, kuten myös seuraavassa kappaleessa käsiteltävä sekundäärinen aerosoli, voi olla peräisin joko luonnollisista tai ihmisperäisistä lähteistä. (Seinfeld ja Pandis, 2006) Luonnon primäärinen aerosoli koostuu esimerkiksi siitepölystä, bakteereista, sieni-itiöistä, viruksista sekä eläinten ja kasvien osasista (Simoneit ja Mazurek, 1982). Tämän lisäksi luonnosta peräisin olevia primäärisiä hiukkasia ovat esimerkiksi tulivuoren purkauksessa syntyneet hiukkaset, merivedestä roiskuneet suola hiukkaset ja ilmakehässä leijailevat tomuhiukkaset. Ihmisen toiminnan seurauksena primääristä aerosolia muodostuu liikenteessä ja energiantuotannossa polttoaineen palamisesta, biomassan poltosta, ruuanlaitosta ja teollisista prosesseista. (Seinfeld ja Pandis, 2006) Aerosolihiukkasten primääriset lähteet riippuvat siis paljon ympäristön maantieteellisestä sijainnista ja esimerkiksi asutustiheydestä. Pohjoisilla leveysasteilla lämpötilaerojen ollessa suuria kesän ja talven välillä ilmakehän aerosolihiukkasten primäärilähteet ja primääripäästöjen määrä saattavat vaihdella huomattavasti vuodenaikojen mukaan.

Primääristä orgaanista aerosolia (engl. primary organic aerosol, POA) syntyy muun muassa puunpoltosta ja fossiilisten polttoaineiden palamisprosesseista (Rogge et al., 1991). Alkuperäisen perinteisen käsityksen mukaan primäärisellä ja sekundäärisellä orgaanisella aerosolilla (engl. secondary organic aerosol, SOA) ajateltiin olevan esimerkiksi erilaiset päästölähteet, kemialliset ominaisuudet ja haihtuvuudet (Pandis et al., 1993). Perinteiset, tiukkoja rajaviivoja noudattavat luokittelut muokkautuvat kuitenkin joustavimmiksi, kun erilaisiin ryhmiin jaoteltujen aerosolien väliltä löydetään jatkuvasti uusia moninaisia yhteyksiä.

Esimerkiksi perinteisen aerosolitutkimuksen mukaan primäärinen orgaaninen aerosoli mielletään usein haihtumattomaksi (Seinfeld ja Pandis, 2006). Tekniikan ja mittalaitteiden kehittyessä Lipsky ja Robinson (2006), Robinson et al. (2007) ja Grieshop et al. (2009a) ovat kuitenkin esittäneet, että primääriset orgaaniset aerosolipäästöt ovat merkittävässä määrin kohtalaisesti haihtuvia (engl. semivolatile, SV-) yhdisteitä laimentuessaan ilmakehään. Donahue et al. (2009) nimesivät kyseisen kemiallisen muutoksen kokeneen yhdisteryhmän hapettuneeksi primääriseksi orgaaniseksi aerosoliksi (engl. oxygenated POA, OPOA). Ilmakehässä muuntunut aerosoli pystyttiin täten erottamaan alkuperäisesti emittoituneesta primäärisestä orgaanisesta aerosolista.

## 2.3 Sekundäärinen aerosoli

Sekundäärinen hiukkasmassa muodostuu ilmakehässä hapetusprosesseissa, joissa alun perin ilmakehään emittoituessaan kaasufaasissa olevat päästöt siirtyvät hapetuksen seurauksena hiukkasfaasiin (Hinds, 1999). Sekundääristä aerosolia voi ilmakehässä muodostua sekä epäorgaanisista että orgaanisista yhdisteistä. Euroopassa suurin osa halkaisijaltaan alle 2,5 µm:n kokoisten hiukkasten massasta (PM<sub>2,5</sub>) koostuu sekundäärisistä aerosolihiukkasista (Putaud et al., 2010). Prekursorikaasulla tai lyhyemmin prekursorilla tarkoitetaan kaasua, josta sekundäärihiukkasmassa on peräisin (Seinfeld ja Pandis, 2006).

Otsoni (O<sub>3</sub>), hydroksyyli-radikaali (OH ·) ja nitraattiradikaali (NO<sub>3</sub> ·) ovat tärkeimmät ilmakehässä esiintyvät hapettimet, joiden pitoisuudet ilmakehässä riippuvat auringon valon aikaansaamista valokemiallisista reaktioista (Kroll ja Seinfeld, 2008). Ilmakehän alimassa kerroksessa eli troposfäärissä merkittävin vapaa radikaali on Seinfeldin ja Pandisin (2006) mukaan hydroksyyli-radikaali.

### 2.3.1 Sekundäärinen epäorgaaninen aerosoli (SIA)

Sekundääristä epäorgaanista aerosolia (engl. secondary inorganic aerosol, SIA) muodostuu esimerkiksi rikkihapon (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tai typpihapon (HNO<sub>3</sub>) reagoidessa ammoniakkin (NH<sub>3</sub>) kanssa (Renner ja Wolke, 2010). Rikkihappoa ja typpihappoa puolestaan muodostuu ilmakehän tärkeimpien epäorgaanisten prekursorikaasujen eli rikkidioksidin (SO<sub>2</sub>) ja typen oksidien (NO<sub>x</sub>) hapettumisen tuloksena. Rikkidioksidi voi olla peräisin sekä luonnollisista (esimerkiksi tulivuoren purkaukset) että ihmisperäisistä lähteistä (esimerkiksi fossiiliset polttoaineet). Fossiilisten polttoaineiden käyttäminen liikenteessä ja teollisuudessa tuottaa rikkidioksidin lisäksi typen oksideja. (Seinfeld ja Pandis, 2006) Euroopassa typen oksidien antropogeeniset päästöt ovat vähintään neljä kertaa suuremmat kuin luonnolliset päästöt, jotka ovat peräisin esimerkiksi metsäpaloista tai maaperästä (Simpson et al., 1999). Merkittävimpiä ammoniakkin lähteitä puolestaan ovat eläinjäte, maatalouden lannoitteet ja teollisuuspäästöt. Ammoniakki absorboituu veden ja maaperän pinnalle nopeasti, minkä vuoksi sen viipymäaika ilmakehän alimmissa osissa on vain noin 10 päivää. (Seinfeld ja Pandis, 2006)

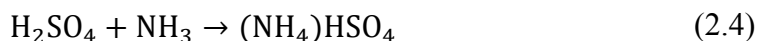
Epäorgaanisten prekursorikaasujen hapetusreaktiot tunnetaan kirjallisuudessa hyvin (Seinfeld ja Pandis, 2006; Renner ja Wolke, 2010). Suurin osa sekundäärisestä epäorgaanisesta aerosolista koostuu ammoniumsulfaatti- ja ammoniumnitraattisuoloista, minkä vuoksi tässäkin kappaleessa keskitytään esittelemään kyseisten yhdisteiden muodostumisreaktioita (Putaud et al., 2010). Rikkidioksidista muodostuu kaasufaasireaktiossa rikkihappoa, kun se reagoi hydroksyyli-radikaalin (OH ·), happimolekyylin (O<sub>2</sub>) ja vesihöyryn (H<sub>2</sub>O) kanssa (Stockwell ja Calvert, 1983; Seinfeld ja Pandis, 2006):







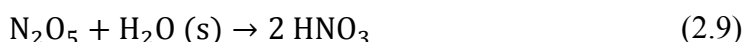
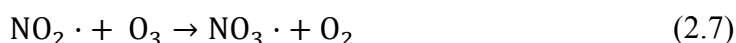
Syntynyt rikkihappo voi nukleoitua rikkihappopisaraksi tai tiivistyä olemassa olevien hiukkasten päälle muodostaen sekundääristä epäorgaanista aerosolia (Van Dingenen ja Raes, 1991; Renner ja Wolke, 2010). Mikäli ammoniakkia on saatavilla, rikkihappo reagoi edelleen nopeasti ja irreversiibelisti ammoniakin kanssa reaktioiden 2.4 ja 2.5 mukaisesti (Renner ja Wolke, 2010):



Edeltävien reaktioiden reaktiotuotteina muodostuu ammoniumbisulfaattia ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) ja ammoniumsulfaattia ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), jotka voivat tiivistyä hiukkasten pinnalle (Renner ja Wolke, 2010). Rikkihapon lisäksi ilmakehän reaktioissa syntyy typpihappoa. Päivisin typpihappoa syntyy typpidioksidin ( $\text{NO}_2 \cdot$ ) ja hydroksyyliiradikaalin välisessä hapetusreaktiossa reaktioyhtälön 2.6 mukaisesti (Seinfeld ja Pandis, 2006; Renner ja Wolke, 2010):



Öisin hydroksyyliiradikaalikonsentraatiot ovat hyvin pieniä, jolloin typpidioksidin reaktio otsonin kanssa tulee vallitsevaksi ja typpihappoa muodostuu dityppipentoksidin ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) ja hiukkasfaasissa olevan veden reaktiotuotteena seuraavasti (Seinfeld ja Pandis, 2006; Renner ja Wolke, 2010):



Käytännöllisesti katsoen ilmakehän ammoniakki reagoi aina ensin käytettävissä olevan rikkihapon kanssa. Mikäli ammoniakkia jää sulfaatin muodostuksen jälkeen käytettäväksi, voi jäljelle jäänyt ammoniakki reagoida typpihapon kanssa muodostaen ammoniumnitraattia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), joka tiivistyy hiukkasfaasiin (Renner ja Wolke, 2010):



Muodostunut ammoniumnitraatti luokitellaan kohtalaisen haihtuvaksi (SV) yhdisteeksi (Nenes et al., 1999). Lisäksi yhtälöstä 2.10 nähdään, että reaktioyhtälö on reversiibeli. Ammoniumnitraatti voi täten muuntua takaisin kaasumaisiksi lähtöaineikseen matalilla ammoniakkikonsentraatioilla tai korkeissa lämpötilaolosuhteissa (Worobiec et al., 2003).

### 2.3.2 Sekundäärinen orgaaninen aerosoli (SOA)

Epäorgaanisten prekursorikaasujen lisäksi sekundääristä hiukkasmassaa voi syntyä orgaanisten prekursorikaasujen hapettumisen seurauksena, jolloin syntynyttä hiukkasmassaa kutsutaan sekundääriseksi orgaaniseksi aerosoliksi. Koska mahdollisia orgaanisia prekursorikaasuja ja niiden hapetusreaktioketjuja on runsaasti, on sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumisen ymmärtäminen ja mallintaminen haastavaa (esimerkiksi Kroll ja Seinfeld, 2008). Viimeaikaiset tutkimukset osoittavat, että tämänhetkiset ilmastomallit aliarvioivat merkittävästi sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumisen saastuneilla alueilla (Heald et al., 2005; Volkamer et al., 2006; Zhang et al., 2007).

Eniten tutkittu ja mahdollisesti tärkein mekanismi sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumiselle on ilmakehässä kaasumaisena esiintyvien helposti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (engl. volatile organic compounds, VOCs) hapettuminen, mikä puolestaan muodostaa heikomman haihtuvuuden omaavia yhdisteitä, jotka voivat tiivistyä hiukkasmaasiin riittävän matalalle tasolle laskeneen höyrynpaineensa vuoksi (esimerkiksi Kroll ja Seinfeld, 2008). Substituenttien liittäminen orgaaniseen molekyyliin eli tässä tapauksessa lähinnä happi- tai typpiatomien liittäminen orgaanisen yhdisteen rakenteeseen vähentää yhdisteen haihtuvuutta, mikäli substituenttien lisäys ei hajota alkuperäistä yhdistettä osiin (Seinfeld ja Pankow, 2003). Erilaisista funktionaalisista ryhmistä erityisesti hydroksyyli-, hydroperoksyyli-, nitraatti- ja happoryhmien on todettu vähentävän huomattavasti enemmän orgaanisten yhdisteiden haihtuvuutta (höyrynpaineen lasku kaksi kertaluokkaa) kuin suhteellisen ei-polaaristen funktionaalisten yhdisteiden. Suhteellisen ei-polaaristen yhdisteiden, kuten aldehydien ja ketonien, liittymisen kohdalla muutos höyrynpaineen laskussa on maltillisempi. (Pankow ja Asher, 2007)

Epäorgaanisten prekursorikaasujen tavoin tärkeimmät hapettimet VOC:ien tapauksessa ovat otsoni, hydroksyyli- ja nitraattiradikaali. Muutamat VOC:it eivät kuitenkaan voi toimia prekursorikaasuina ja muodostaa hapettumalla sekundääristä orgaanista aerosolia. Tämänkaltaisia yhdisteitä ovat alle kuuden hiilen pituiset alkaanit (metaanista heksaaniin) ja alkeenit (eteenistä hekseeniin) isomeereineen sekä suurin osa muista pienen molekyyli-massan omaavista yhdisteistä. (Seinfeld ja Pandis, 2006) Tärkeä poikkeustapa on isopreeni, viisihiilinen ja kaksi kaksoissidosta sisältävä molekyyli, jonka hapetustuotteita on havaittu ilmakehän aerosoleista (Claeys et al., 2004; Edney et al., 2005).

Käytännössä suurimolekyylisten VOC:ien, jotka sisältävät yhden tai useamman kaksoissidoksen, oletetaan toimivan hyvinä prekursorikaasuina SOA:lle (Seinfeld ja Pandis, 2006). Suomessa energiantuotantoon käytetään paljon puuta, jonka palamisessa syntyy pienhiukkasia ja helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Puun pienpoltossa syntyvien VOC:ien määrä on suurempi kuin hiilen tai öljyn poltossa, koska palaminen on epätäydellistä ja polttopuiden koostumus on usein vaihtelevaa (Koppmann et al., 2005). Puun poltossa muodostuneita yleisimpiä VOC:ia ovat karbonyylit ja muut kohtalaisesti haihtuvat orgaaniset yhdisteet, kuten aldehydit, dikarbonyylit ja fenolit (Schauer et al., 2001).

Viimeaikaisten tutkimusten mukaan VOC:ien lisäksi myös haihtuvuudeltaan näitä heikommat orgaaniset yhdisteet, kuten keskitasoisesti haihtuvat orgaaniset yhdisteet (engl. intermediate volatility organic compounds, IVOCs), voivat olla tärkeitä prekursoreita SOA:lle. IVOC:ia ei ole useasti kuitenkaan huomioitu kemiallisissa kulkeutumismalleissa. (Presto et al., 2010; Robinson et al., 2007) IVOC:it esiintyvät lähinnä ainoastaan kaasumaisessa olomuodossa meitä ympäröivissä olosuhteissa ja niitä voidaan havaita esimerkiksi bensiini- ja dieselkäyttöisten ajoneuvojen pakokaasupäästöistä. IVOC:ien molekyylikoostumuksesta tiedetään kuitenkin vähän, sillä suurinta osaa niistä ei voida tunnistaa käyttäen perinteistä kaasukromatografiapohjaista menetelmää. (Schauer et al., 1999; Schauer et al., 2002) Tämän vuoksi IVOC:eista puhutaan usein nimellä määrittämättömän moninainen seos (engl. unresolved complex mixture, UCM) (Fraser et al., 1997), koska liian suureksi kasvavan hiiliatomimäärän myötä konstituutioisomeerien määrä kasvaa eksponentiaalisesti (Goldstein ja Galbally, 2007), eikä yhdisteitä pystytä erottamaan toisistaan.

Tkacik et al. (2012) tutkivat laboratorio-olosuhteissa kemiallisia yhdisteitä hapettavan Teflon-kammion avulla erilaisia IVOC:ia. Valitut yhdisteet olivat hiilivetyjä, jotka sisälsivät 8–19 hiiliatomia. Tutkimuksessa syklisten alkaanien määriteltiin tuottavan SOA:a suurin piirtein saman verran kuin niitä kooltaan kolme tai neljä hiiltä pidemmät lineaariset alkaanit. Hiiliatomimäärältään samanlaisista alkaaneista haarauneet alkaanit tuottivat vähiten SOA:a verrattuna lineaarisiin ja sykliisiin alkaaneihin. Haarauneiden alkaanien pienempi SOA:n muodostus johtuu niiden hiilirungon hajoamisesta pienempiin ja helpommin haihtuviin osiin. Haarauneiden alkaanien SOA:n muodostuskyvyn huomattiin myös riippuvan metyyliryhmän sijainnista hiilirungossa. Mitä pienempiä prekursorit ovat, sitä haihtuvimpia ne ovat ja täten vaativat hiilimäärältään suurempia prekursoreita enemmän funktionalisoitumista muodostaakseen SOA:a. (Tkacik et al., 2012)

Globaalisti suurimman osan SOA:sta oletetaan olevan eloperäistä (engl. biogenic SOA, BSOA), mutta myös antropogeeniset prekursorit voivat olla yhtä tärkeässä asemassa sekundäärin orgaanisen aerosolimassan muodostumisessa pohjoisten keskileveysasteiden kaupunkialueilla (De Gouw ja Jimenez, 2009). Luonnosta peräisin olevat VOC:it emittoituvat pääosin kasvillisuudesta (Guenther et al., 1995). Noin puolet luonnollisista SOA:n muodostukseen kykenevistä VOC-päästöistä on isopreeniä (Kanakidou et al., 2005). Lisäksi monoterpeenit muodostavat merkittävän osuuden (noin 10–50 %) kasvillisuuden emittoimista VOC:eista (Guenther et al., 1995). Monoterpeeneistä  $\alpha$ -pineeni,  $\beta$ -pineeni, limoneeni ja sabineeni muodostavat globaalisti noin 40–80 % terpiinipäästöjen kokonaismäärästä, kun isopreeniä ei lasketa mukaan (Kanakidou et al., 2005). Kasvillisuuden lisäksi ihmisen toiminta tuottaa ilmakehään prekursoreina toimivia VOC:ia, joita ovat esimerkiksi tolueeni, ksyleeni, trimetyylibentseeni ja muunlaiset aromaattiset yhdisteet (Odum et al., 1997; Kanakidou et al., 2005). Viimeaikaisten tutkimusten perusteella on kuitenkin tultu siihen tulokseen, ettei ilmakehän SOA:a voida mahdollisesti tiukasti jakaa prekursorikaasujen alkuperän perusteella luonnolliseen ja antropogeeniseen osaan.

erikseen, vaan kahden eri ryhmän yhdisteiden on huomattu vuorovaikuttavan toistensa kanssa moninaisesti. Esimerkiksi antropogeenisen SOA:n läsnäolon on huomattu lisäävän SOA:n muodostumista luonnollisista prekursoreista. (Weber et al., 2007; Carlton et al., 2010; Hoyle et al., 2011)

Sekundääristä orgaanista aerosolia voi muodostua myös alun perin hiukkasmaaisissa olevien orgaanisten yhdisteiden kemiallisissa reaktioissa ilman varsinaista prekursorikaasua. Kyseiset kemialliset reaktiot voivat tapahtua hiukasmais- ja kaasumaaisissa olevien yhdisteiden välillä tai pelkästään hiukkasmaaisissa olevien yhdisteiden välillä (Kroll ja Seinfeld, 2008).

## 2.4 Fysikaaliset ja kemialliset prosessit aerosoleissa

Aerosolit ovat luonnostaan jokseenkin epästabiileja, sillä hiukkasten konsentraatio ja ominaisuudet vaihtelevat ajan funktiona. Muutokset aerosoleissa voivat aiheutua ulkoisista voimista, kuten esimerkiksi raskaampien hiukkasten sedimentaatio painovoiman vaikutuksesta, tai ne voivat olla seurausta fysikaalisista tai kemiallisista prosesseista, jotka muuttavat hiukkasten koostumusta ja hiukkaskokojakaumaa. Terminen koagulaatio, adsorptio ja tiivistyminen perustuvat molekyylien tai hiukkasten diffuusioon hiukkasen pinnalle. Haihtuminen ja tiivistyminen vastakkaisina ilmiöinä joko pienentävät tai kasvattavat hiukkasen kokoa. (Kulkarni et al., 2011) Tässä kappaleessa esitellään aerosolien dynaamisista prosesseista tarkemmin muutamia.

Koagulaatio on tärkeä hiukkasten välinen vuorovaikutustapa. Koagulaatiossa aerosolihiukkaset törmäilevät toistensa kanssa, takertuvat toisiinsa ja muodostavat täten suurempia hiukkasia. Koagulaation seurauksena aerosolin keskimääräinen hiukkaskoko siis kasvaa, mutta hiukkasten lukumääräpitoisuus pienenee. Jos törmäävät hiukkaset ovat kiinteitä, voidaan prosessia kutsua myös agglomeraatioksi ja törmäyksen tuloksena muodostunutta hiukkasta agglomeraatiksi. Brownin liike on satunnaista aerosolihiukkasten heilumisliikettä ilmassa, mikä aiheutuu kaasumolekyylien jatkuvista törmäyksistä hiukkasen pintaan. Brownin liikkeen aikaansaaman diffuusion aiheuttamaa koagulaatiota kutsutaan nimellä terminen koagulaatio. Halkaisijaltaan alle 100 nm:n hiukkasille pääasiallinen liikemistapa on Brownin diffuusio. (Hinds, 1999)

Suurilla hiukkasilla on suuri absorptiopinta-ala, mutta ne liikkuvat vain vähän diffuusion vaikutuksesta. Pienet hiukkaset puolestaan liikkuvat diffuusion vuoksi hyvinkin paljon, mutta niiden absorptiopinta-ala on pieni. Isot hiukkaset törmäävät harvoin keskenään hitaan liikkeensä vuoksi. Vastaavasti keskenään samankokoisten pienten hiukkasten törmääminen on myös harvinaista, koska ne liikkuvat suhteellisen nopeasti ja niiden poikileikkauspinta-ala on pieni törmäyksen tapahtumiseksi. Terminen koagulaatio tapahtuu siis sitä nopeammin, mitä suurempi kokoero on hiukkasten välillä, sillä tällöin nopeasti liikkuvat pienet hiukkaset voivat helposti törmätä laajapinta-alaisiin isompiin hiukkasiin. Mikäli hiukkasten erilainen liike toistensa suhteen aiheutuu diffuusion sijaan ulkoisista

voimista, kuten esimerkiksi painovoimasta tai sähköisistä voimista, puhutaan yleisesti kinemaattisesta koagulaatiosta. (Hinds, 1999)

Osapaineella tarkoitetaan painetta, joka kaasuseokseen sisältyvällä kaasulla tai höyryllä olisi, jos se täyttäisi yksinään seoksen koko tilavuuden. Kyllästymishöyrinpaine puolestaan on kullekin nesteelle ominainen lämpötilasta riippuva suure. Mikäli kaasufaasissa olevan yhdisteen osapaine on yhtä suuri kuin sen kyllästymishöyrinpaine, haihtuminen aerosolihiukkasen pinnalta on yhtä suurta kuin tiivistyminen hiukkasen pintaan ja massasiirtymää ei tapahdu aerosolin kaasu- ja hiukkasfaasin välillä. Jos yhdisteen osapaine on määrättyssä lämpötilassa pienempi kuin sen kyllästymishöyrinpaine, yhdistettä haihtuu hiukkasten pinnalta. Höyry on tässä tilanteessa ei-kyllästynyttä. Puolestaan yhdisteen osapaineen ollessa suurempi sen kyllästymishöyrinpainetta, yhdistettä tiivistyy hiukkasten päälle ja höyryä kutsutaan ylikylläiseksi. (Hinds, 1999)

Nukleaatiossa uusia aerosolihiukkasia muodostuu kaasufaasissa olevista yhdisteistä. Nukleaatio voi olla joko homogeenistä tai heterogeenistä. Homogeenisessa nukleaatiossa uusia hiukkasia muodostuu ylikylläisestä höyrystä ilman tiivistymisytimien tai ionien läsnäoloa. Prosessia voidaan kutsua myös itseisnukleaatioksi. Homogeeninen nukleaatio vaatii kuitenkin tapahtuakseen usein suuria ylikyllästystiloja (kyllästyssuhde 2–10), jotka saadaan aikaiseksi yleensä vain laboratorio-olosuhteissa. Esimerkiksi puhdas vesihöyry (20 °C) nukleoituu homogeenisen nukleaation avulla vasta suhteellisen kosteuden ollessa 350 % tai enemmän. (Kulkarni et al., 2011) Heterogeeninen nukleaatio tapahtuu puolestaan tiivistymisytimen tai ionin avulla, eikä sen tapahtumiseen tarvita homogeenisen nukleaation kaltaista ylikyllästystilaa. Heterogeeninen nukleaatio on usein mahdollinen jo muutaman prosentin ylikyllästystilassa, ja se on ensisijainen mekanismi pilvien muodostumiselle ilmakehässä. Nukleaatioprosessin myötä hiukkasten lukumäärä kasvaa aerosolissa. (Hinds, 1999)

Aerosolihiukkaset ja kaasumolekyylit voidaan erottaa toisistaan niiden erilaisen koon avulla. Aerosolihiukkasten halkaisija on kokovälillä 0,001–100 µm, ja kaasumolekyylit ovat puolestaan kooltaan noin 0,2–0,6 nm. Lisäksi toisin kuin kaasumolekyylit aerosolihiukkaset tarttuvat kiinni pintaan siihen törmätessään. Tämänkaltaista hiukkasen poistumista aerosolista pintaan takertumalla kutsutaan kuivadepositioitumiseksi, joka luonnollisesti pienentää aerosolin hiukkaslukumääräpitoisuutta. (Hinds, 1999) Märkädepositiossa aerosolihiukkaset poistuvat ilmakehästä kiinnittyttyään ensin sadepisaroihin, lumihitaleisiin tai pilvipisaroihin ja pudottuaan näiden mukana maanpinnalle (Seinfeld ja Pandis, 2006). Lyhyesti mainittuna erilaisia depositiomekanismeja voivat olla esimerkiksi diffuusio, impaktio, interseptio, sedimentaatio ja sähköstaattinen vuorovaikutus. Impaktiossa hiukkanen ei massan hitauden vuoksi pysty seuraamaan esteen kiertävää ilmavirtaa, vaan törmää esteen pintaan. Interseptiossa hiukkanen ei suoraan törmää pintaan, mutta sivuaa sitä riittävän läheltä tarttuakseen pintaan kiinni. (Hinds, 1999)

## 2.5 Aerosolien vaikutus elinympäristöön

Ilmakehän aerosolihiukkasilla on monenlaisia vaikutuksia elinympäristöömme. Ne vaikuttavat alueelliseen ja globaaliin ilmastoon sekä näkyvyyteen (IPCC, 2013). Esimerkiksi Kiinan Pekingissä ilmakehässä olevat pienhiukkaset aiheuttavat toistuvasti näkyvyydentään huonoja päiviä (Zhang et al., 2010). Aerosolihiukkaset vaikuttavat maapallon säteilytasapainoon, sillä hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta riippuen hiukkaset joko heijastavat maapallolle tulevan säteilyn takaisin avaruuteen (esim. sulfaatti) tai absorboivat auringon säteilyn itseensä (esim. noki) (Schulz et al., 2006). Altistuminen hengitysteiden kautta suurelle määrälle ilmakehän aerosoleja aiheuttaa ihmisille negatiivisia terveydellisiä vaikutuksia, jotka voivat olla joko akuutteja tai kroonisia (Dockery et al., 1993).

Kaupunkimaisissa ympäristöissä ihmiset altistuvat sekä tuoreelle että ikääntyvälle primääripäästölle ja lisäksi sekundääriaerosoleille. Esimerkiksi Karjalainen et al. (2016) tutkivat henkilöauton suoraruiskutusellisen bensiinimoottorin (engl. gasoline direct injection, GDI) päästöjä ja huomasivat, että hiukkasmaiset sekundääripäästöt olivat massallisesti jopa 13 kertaa suuremmat kuin primäärihiukkaspäästöt. Sekundäärihiukkasten muodostumisen, koostumuksen sekä massa- ja lukumääräpitoisuuden huomattiin vaihtelevan merkittävästi esimerkiksi ajotavan mukaan. Primääripäästöille suoraan onnistuvan mitauksen lisäksi tulisi päästömittauksissa siis aina arvioida myös muodostuvan sekundäärihiukkasmassan määrää, mikäli päästölähteen kokonaisvaikutus esimerkiksi ilmastoon ja ihmisten terveyteen halutaan selvittää. Tässä diplomityössä primääripäästöjen lisäksi tullaan tarkastelemaan myös ikäännytettyä päästäaerosolia, joka aikaansaadaan käyttäen hyödyksi läpivirtauskammiota. Läpivirtauskammion toimintaa on kuvattu tarkemmin luvussa 4.3.2.

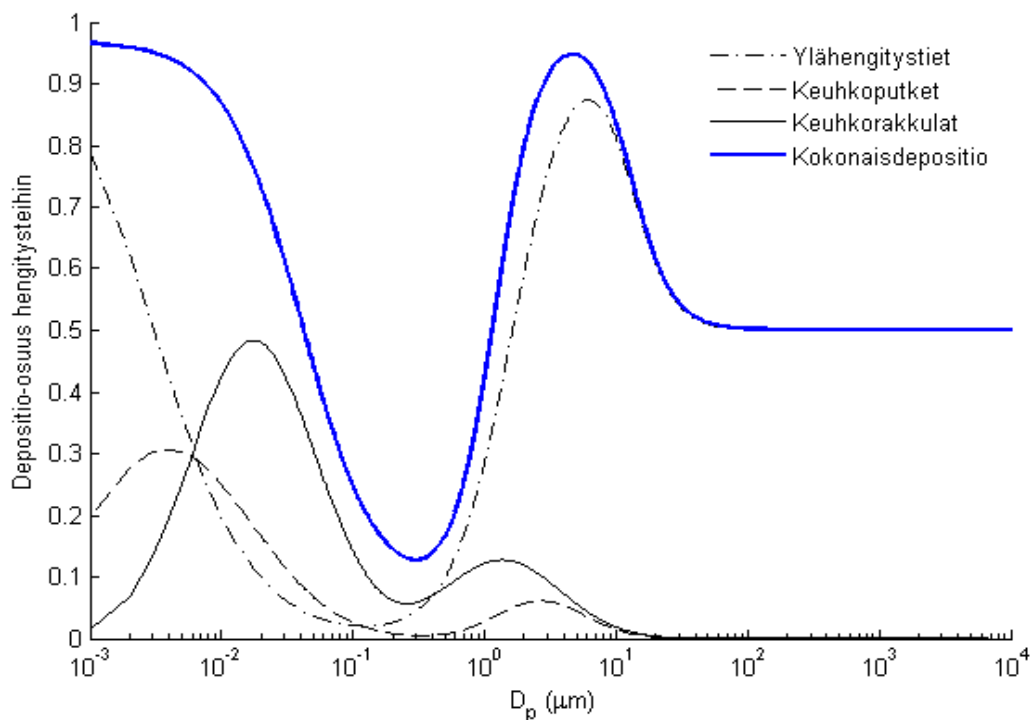
Autojen päästöjä säädellään nykypäivänä suurimmassa osassa maailmaa erilaisten rajoitusten avulla. Esimerkiksi Euroopassa on bensiini- ja dieselmootoreille omanlaisensa päästörajoitusvaatimukset, joita on viime vuosien aikana tiukennettu asteittain. Laivaliikenteessä käytetään tällä hetkellä lähes pelkästään dieselmootoreita muun muassa niiden ottomootoreihin nähden alemman polttoaineenkulutuksen vuoksi. Laivaliikenteestä aiheutuvia hiukkaspäästöjä ei ole suoranaisesti vielä säädelty tieliikenteen tavoin (Ushakov et al., 2013).

### 2.5.1 Aerosolihiukkasten terveysvaikutukset

Ilmansaasteilla ajatellaan olevan yhteys useisiin haitallisiin terveysvaikutuksiin (Pope ja Dockery, 2006) ja niiden uskotaan olevan maailmanlaajuisesti yksi pääsyistä ennenaikaisille kuolemille (Lopez et al., 2006). Aerosolihiukkasten koot ja pitoisuudet ilmakehässä vaihtelevat sijainnin mukaan, joten altistumäärät voivat vaihdella huomattavasti eri alueilla. Saastuneilla kaupunkialueilla hiukkaslukumääräkonsentraatio saattaa olla yli 1 000 000 hiukkasta/cm<sup>3</sup>, kun taas syrjäisemmillä ja vähäsaasteisilla alueilla lukumääräkonsentraatio on usein luokkaa 10–100 hiukkasta/cm<sup>3</sup> (Seinfeld ja Pandis, 2006). Päivittäiset

keskimääräiset massapitoisuudet alle  $1 \mu\text{m}$ :n kokoisille hiukkasille voivat saastuneissa kaupungeissa olla yli  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Syrjäisemmillä alueilla havaitut massapitoisuudet ovat puolestaan keskimäärin alle  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . (Zhang et al., 2007; Jimenez et al., 2009) Suomessa on arvioitu vuosittain aiheutuvan noin 1000 ennenaikaista kuolemaa liikenteestä ja puun poltosta syntyneiden pienhiukkasten vuoksi (Ahtoniemi et al., 2010). Laivaliikenteen hiukkaspäästöjen on arvioitu vuosittain aiheuttavan noin 60 000 ennenaikaista kuolemaa esimerkiksi sydän- ja verisuonitautien vuoksi (Corbett et al., 2007).

Hengityselimistö jaetaan yleensä kolmeen osaan eli ylähengitysteihin, hengitysteiden ja keuhkoputkien alueeseen sekä keuhkorakkuloiden alueeseen. Aerosolihiukkasten kokoa voidaan pitää määrittelevimpänä ominaisuutena tutkittaessa hiukkasten depositioitumistodennäköisyyttä ja -paikkaa ihmisen hengityselimistössä. Tärkeimmät depositiomekanismit hengityselimissä ovat impaktio, asettuminen ja diffuusio, joka on pääasiällisin depositiomekanismi halkaisijaltaan alle  $0,5 \mu\text{m}$ :n hiukkasille. (Hinds, 1999) Hiukkasen koko puolestaan riippuu ensisijaisesti sen kuivahalkaisijasta ja hygroskooppisuudesta, joka määrittelee hiukkasen kyvyn kasvaa absorpoimalla vesihöyryä. Suhteellisen kosteuden keuhkoissa on arvioitu olevan noin 99,5 %. (Anselm et al., 1990) Karkeat hiukkaset depositioituvat todennäköisimmin keuhkoputkien alueelle (Miller et al., 1979). Pienhiukkasilla on puolestaan suurempi todennäköisyys depositioitua syvemmälle keuhkojen reuna-alueille, kuten keuhkorakkuloihin, josta niiden poistuminen on hidasta esimerkiksi ilmatiehyihin depositioituneisiin hiukkasiin verrattuna (Pinkerton et al., 1995). Kuvassa 2.2 on esitetty ICRP-mallin mukaan lasketut depositiokäyrät hengitysteiden eri osille ja kokonaisdepositiolle, mitkä löytyvät esimerkiksi lähteestä Hinds (1999). Depositio-osuudella tarkoitetaan uloshengityksen mukana poistumatonta hiukkasten osuutta.



**Kuva 2.2** Depositio-osuus hengityselimistön eri osiin sekä kokonaisdepositio.

Pienhiukkasia eli kokoluokaltaan alle 2,5  $\mu\text{m}$ :n hiukkasia pidetään terveydelle vaarallisempina kuin suurempia hiukkasia, sillä ne pystyvät tunkeutumaan yläilmateitä syvemmälle hengityselimistöömme (Schwartz et al., 1996), kuten jo edellä todettiin. Aerosolihiukkasten vaikutus ihmisen hengityselimistölle riippuu hiukkaskoon lisäksi monista muista hiukkasten fyysisistä ja kemiallisista ominaisuuksista, kuten hiukkasten muodosta ja pintakemiasta (Kulkarni et al., 2011). Lisäksi tietenkin altistumispitoisuus ja -aika vaikuttavat olennaisesti siihen, miten vaaralliset päästöhiukkasten terveysvaikutukset ihmiselle ovat. Laivaliikenteen vaikutukset ihmisten terveyteen korostuvat erityisesti tiheästi asutuilla rannikkoalueilla. Rannikkoseuduilla laivojen hiukkaspäästöillä on huomattu olevan vahva yhteys sydän- ja verisuonitauteihin liittyvään kasvaneeseen kuolleisuuteen, jonka arvellaan yhä lisääntyvän tulevaisuudessa kasvavan laivaliikenteen vuoksi. (Corbett et al., 2007)

Viime vuosikymmenten aikana pienhiukkasten terveysvaikutusten tutkimus on keskittynyt yhä enemmän aerosolihiukkasissa olevien erilaisten kemiallisen yhdisteiden terveysvaikutusten tutkimiseen. Jotkut ilmakehän aerosoleissa esiintyvät siirtymämetallit, kuten esimerkiksi vanadiini (V), kupari (Cu), rauta (Fe) ja platina (Pt), voivat katalysoida ihmisen elimistölle haitallisten reaktiivisten happiyhdisteiden muodostumista (Halliwell ja Gutteridge, 1999). Biswas et al. (2009) puolestaan osoittivat reaktiivisten happiyhdisteiden muodostumisen vähenevän huomattavasti, kun kohtalaisesti haihtuva osuus pakokaasupäästöhiukkasista poistetaan. Tämän perusteella kohtalaisesti haihtuvat yhdisteet saattavat olla yhteydessä ihmisten ilmansaasteista johtuviin terveysongelmiin. Joidenkin tutkimusten mukaan haihtuvat yhdisteet saattavat olla ihmisten terveydelle jopa myrkyllisempiä kuin kiinteässä olomuodossa olevat hiukkaset (Biswas et al., 2009; Ning ja Sioutas, 2010).

Pienhiukkasten erilaiset päästölähteet huomioon ottaen erityisesti moottoriajoneuvojen pakokaasupäästöjen ajatellaan olevan usein voimakkaimmin yhteydessä sydän- ja verenkiertoelimistön toimintaan liittyvään kuolleisuuteen (Laden et al., 2000). Asutusalueilla dieselmootoreista peräisin olevat päästöt ovat usein huomattavimpia muihin palamisprosesseihin verrattuna (Rissler et al., 2012). Epidemiologisten ja toksikologisten tutkimusten perusteella dieselpakokaasupäästöjen ja haitallisten terveysvaikutusten välillä on havaittu yhteyksiä (esimerkiksi Hart et al., 2009; Mills et al., 2007). Kokeellisissa tutkimuksissa on havaittu, että ihmisten altistuminen laimentuneelle dieselpakokaasupäästölle aiheuttaa neutrofiilisiä hengitysteiden tulehduksia ja heikentää endogeenistä fibrinolyysiä (Salvi et al., 1999; Mills et al., 2007). Muutamien tutkimusten perusteella kasvavaa huolta terveydelle aiheuttavat etenkin ei-maailjypohjaiset dieselpolttoaineet, joiden pakokaasupäästöt sisältävät huomattavia määriä haihtuvia yhdisteitä, mitkä voivat potentiaalisesti lisätä pakokaasupäästön myrkyllisyyttä (Sidhu et al., 2001; Liu et al., 2008; Surawski et al., 2011). Esimerkiksi Pourkhesalian et al. (2014) huomasivat päästöhiukkasten haihtuvuuden kasvavan, kun polttoaineseoksen biodieselin osuutta kasvatettiin suhteessa maailjypohjaiseen dieselpolttoaineeseen. Lisäksi biodieselin palamisen havaittu tuottavan



pienempiä hiukkasia, jotka voivat tunkeutua syvemmälle keuhkoihin aiheuttaen keuhkoihin tulehduksia (Sidhu et al., 2001; Liu et al., 2008).

## 2.5.2 Aerosolihiukkasten ilmastovaikutukset

Aerosolihiukkaset voivat vaikuttaa ilmakehän muutoksiin joko suoraan tai välillisin mekanismein. Aerosolihiukkasten suorilla vaikutuksilla maapallon ilmastoon tarkoitetaan joko auringonvalon siroamista takaisin avaruuteen hiukkasista (negatiivinen säteilypakote) tai säteilyn absorboitumista aerosolihiukkasiin (positiivinen säteilypakote). Edellä mainitut mekanismit vaikuttavat siis suoraan maapallon säteilypakotteeseen eli säteilytasapainoon. Negatiivinen säteilypakote vaikuttaa ilmastoon viilentävästi ja positiivinen puolestaan lämmittävästi. Yleisesti aerosolien kokonaisvaikutusta ilmastoon pohjoisen pallonpuoliskon teollistuneilla alueilla pidetään viilentävänä eli vastakkaisena kasvihuonekaasujen aiheuttamalle lämmittävälle vaikutukselle. (Seinfeld ja Pandis, 2006)

Välilliset mekanismit vaikuttavat ensin johonkin ilmastoa muokkaavaan osatekijään, minkä muutos saa aikaan muutoksen säteilypakotteessa (Seinfeld ja Pandis, 2006). Esimerkiksi kemialliselta koostumukseltaan hydrofiiliset aerosolihiukkaset voivat toimia pilvien tiivistymisytiminä (engl. cloud condensation nuclei, CCN) ja vaikuttaa välillisesti ilmastoon ja säteilytasapainoon (Novakov ja Penner, 1993; Novakov ja Corrigan, 1996). Pilvet useasti viilentävät maapallon ilmastoa heijastamalla auringon säteilyä takaisin avaruuteen, mutta toisaalta joissakin tapauksissa ne voivat myös varastoida lämpöä lähellä maanpintaa ja lämmittää paikallisesti alueellista ilmastoa (Seinfeld ja Pandis, 2006). Muun muassa orgaanisten aerosolien on todettu olevan hydrofiilisiä. Tutkimusten mukaan mitä suurempi hapen ja hiilen suhde (O/C-suhde) on, sitä hygroskooppisempaa orgaaninen aerosoli on. (Jimenez et al., 2009) Useat tutkimukset ovatkin todistaneet orgaanisella aerosolilla olevan sekä suoria että välillisiä vaikutuksia maapallon säteilypakotteeseen (esimerkiksi Liousse et al., 1996; Cooke et al., 1999).

Ilmakehässä olevien aerosolihiukkasten vaikutukset maapallon säteilypakotteeseen ja tätä kautta ilmastoon riippuvat hiukkasten terveysvaikutusten tavoin muun muassa hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta. Alkuainehiiltä (EC) voidaan kutsua mustaksi hiileksi (BC) tai noeksi riippuen hiilen erilaisista analysointitavoista (Seinfeld ja Pandis, 2006). Musta hiili lämmittää ilmakehää absorboimalla auringon säteilyä itseensä, kun taas esimerkiksi monet orgaanista aerosolia muodostavat yhdisteet viilentävät maapallon ilmakehää. Koostumuksen lisäksi hiukkasen koolla on merkitystä ilmastovaikutuksiin. Pienhiukkasilla ajatellaan olevan suurempi vaikutus ilmastoon kuin isommilla hiukkasilla, koska pienhiukkasten koko on lähellä näkyvän aallonpituuden aluetta. Lisäksi pienhiukkaset pystyvät kulkeutumaan kauas päästölähteestään, joten niiden ympäristövaikutus on täten laajempi. (Kanakidou et al., 2005)

Laivaliikenteen ilmaston kannalta merkittävimmät hiukkasmaiset päästöt ovat rikkihapon nukleatiolla syntyneet hiukkaset sekä mustaa hiiltä sisältävät hiukkaset (Petzold et al.,

2008). Musta hiili absorboi säteilyä ilmakehässä, kuten jo edellä todettiin, mutta rikkiyhdisteet puolestaan sirottavat auringon säteilyä (Capaldo et al., 1999). Useiden tutkimusten ja nykypäivän ymmärryksen mukaan laivaliikenteen globaali nettovaikutus maapallon säteilypakotteeseen on viilentävä (Eyring et al., 2010), kun taas esimerkiksi lentoliikenteen säteilypakotteen ajatellaan olevan juuri päinvastainen (Sausen et al., 2005).

Kiinnostus erilaisia päästömittauksia kohtaan on lisääntynyt huomattavasti, kun päästölähteiden haitalliset terveys- ja ympäristövaikutukset on alettu tiedostaa laajemmin (esimerkiksi Dockery et al., 1993). Moottoriajoneuvopäästöjen kohdalla yhä tiukentuvat päästörajoitukset edistävät omalta osaltaan ilmakehäpäästöjä vähentävän teknologian kehittymistä ja esimerkiksi erilaiset suodattimet, katalysaattorit ja laivojen savukaasupesurit vähentävät jo tällä hetkellä sekä hiukkasmaisia että kaasumaisia päästöjä huomattavasti. Erilaisten pakokaasun käsittelymenetelmien lisäksi päästöjen määrään ja koostumukseen vaikuttavat tietenkin käytetty polttoaine ja voiteluaine, ympäröivät olosuhteet sekä moottorin tyyppi ja sen kunto.

### 3. AEROSOLIHUUKKASTEN KOOSTUMUS JA HAIHTUVUUS

Fysikaalisten haihtuvuusmittauksien perusteella voidaan saada tietoa hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta ja samalla myös hiukkasten alkuperästä. Useat aerosolien erilaiset kemialliset komponentit haihtuvat tietyissä ominaisissa lämpötiloissa riippuen niiden höyrynpaineista, kiehumispisteistä ja höyrystymisentalpioista (Kreidenweis et al., 1998; Burtscher et al., 2001; Villani et al., 2007). Molekyylin höyrynpaine määräytyy pitkälti koon ja polaarisuuden mukaan (Kroll ja Seinfeld, 2008).

Aerosolihiukkasia lämmitettäessä helposti haihtuvat yhdisteet haihtuvat ensin kaasufaasiin matalimmissa lämpötiloissa, jolloin näitä huonommin haihtuvat yhdisteet pysyvät yhä hiukkasfaasissa. Aerosolia lämmitettäessä muutoksia tapahtuu sekä hiukkasten lukumääräkonsentraatioissa, että hiukkasten koossa. Pienet aerosolihiukkaset saattavat haihtua kokonaan, mutta suuremmat vain pienentyä kooltaan. Lukumääräkonsentraation muutokset edellyttävät, että hiukkaset haihtuvat tietyssä lämpötilassa kokonaan. Pyrkimyksissä erottaa helposti haihtuvat yhdisteet ei-haihtuvista yhdisteistä, joihin luokitellaan esimerkiksi alkuainehiili ja useat maankuoresta peräisin olevat aineet, käytetään monissa tutkimuksissa usein alle 300 °C:n lämpötilaa (Jennings et al., 1994). Mikäli halutaan tutkia esimerkiksi alkuainehiilen haihtuvuutta, on lämpötila nostettava 800–1000 °C:een. Tämänkaltaisten tutkimusten toteuttaminen vaatii kuitenkin erityisen mittauslaitteiston ja inertin ympäristön. (Jennings et al., 1994; Smith ja O'Dowd, 1996)

Ulkoilma-aerosolien ja laboratoriossa tuotettujen aerosolien haihtuvuutta on tutkittu melko laajasti kuluvan vuosituhanen aikana (esimerkiksi Kalberer et al., 2004; Wehner et al., 2004; Ehn et al., 2007; Huffman et al., 2009a; Huffman et al., 2009b; Birmili et al., 2010). Tästä huolimatta tarvitsemme lisää tieteellistä tutkimustietoa erilaisten kemiallisten yhdisteiden haihtuvuudesta ilmakehäaerosoleissa sekä etenkin erilaisten ajoneuvojen pakokaasupäästöissä ja teollisuuden päästöissä. Erityisesti orgaanisen aerosolin haihtuvuusjakauman mittaamisen ja selvittämisen ajatellaan olevan yksi päähaasteista yrittäessämme määrittää sekundäärinen orgaanisen hiukkasmassan muodostumisnopeutta (Donahue et al., 2012). Lisäksi tietämys hiukkasten haihtuvuudesta mahdollistaa esimerkiksi aerosolin lämmityksen, jäähtymisen tai paineen vaihteluiden aiheuttaman hiukkasten massahäviöiden arvioimisen mittalaitteissa (Biswas et al., 1987; Meyer et al., 2000).

#### 3.1 Haihtuvuuden ja koostumuksen mittausmenetelmät

Aerosolien haihtuvuutta on tutkittu jo 1960-luvulla, jolloin esimerkiksi Goetz et al. (1961) määrittivät levyille depositoituneiden hiukkasten massahäviötä levyä lämmitettäessä. Viime aikoina monet tutkimusryhmät ovat ensisijaisesti käyttäneet haihtuvuuden

mittaamisessa hyödyksi lämmitettyjä aerosoliputkia, yhdeltä nimitykseltään termodenuudereita, yhdistettynä vaihtelevasti erilaisiin aerosolin koostumusta ja ominaisuuksia määrittäviin mittalaitteisiin. Esimerkiksi haihtuvuus-tandemliikkuvuusanalysaattori (engl. Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer, VTDMA) on yksi yleisimmistä hiukkasten haihtuvuuden määrittämiseen käytetyistä laitteista (esimerkiksi Orsini et al., 1999; Villani et al., 2007), joka koostuu lämmitetystä metallisesta läpivirtausputkesta asetettuna kahden liikkuvuusanalysaattorin (DMA) väliin. Tällä tavalla voidaan mitata hiukkasten koon muutosta lämpötilan funktiona. Twomey (1968) puolestaan yhdisti lämmitetyn kvartsiputken termiseen diffuusioon perustuvan pilvikammion eteen voidakseen mitata pilvien tiivistymisytimiä lämpötilan funktiona. Tutkimuksen perusteella pilvien tiivistymisytimet Yhdysvaltojen koillisosassa koostuivat ensisijaisesti ammoniumsulfaattista ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Pinnick et al. (1987) yhdistivät edellä mainitun samanlaisen lämmitetyn kvartsiputken valon sirontaan perustuvan hiukkaslaskurin eteen ja päättelivät, että noin 60–98 % alle mikrometrin kokoisista aerosolihiukkasista oli ammoniumsulfaattia tai ammoniumbisulfaattia ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) New Mexican maaseudulla.

Vuosien mittaan erilaisia termodenuudereita on kehitelty eteenpäin, jotta niiden kaasun mahdollisen takaisin tiivistymisen (Fierz et al., 2007) ja epäsopivan viipymääjan (Wehner et al., 2002; An et al., 2007) aiheuttamat toimintakyvyn rajoitteet ja mittausvirhettä tuottavat tekijät voitaisiin selvittää. Burtscher et al. (2001) kehittivät termodenuuderin, joka koostui lämmitetystä virtausputkesta ja tämän jälkeen sijaitsevasta adsorptio-osasta, jossa kaasut poistuvat adsorboitumalla aktiivihiilen pinnalle. Wehner et al. (2002) puolestaan kehittivät termodenuuderin toimintaa edelleen paremmaksi muun muassa kasvattamalla viipymäaika lämmitysosiossa. Huffman et al. (2008) muokkasivat Wehner et al. (2002) kehittelemää termodenuuderia siten, että lämpötilan muuttaminen nopeasti asteittain tai skannaamalla oli mahdollista, jolloin hiukkasten haihtuvuudet pystyttiin määrittämään laajalta lämpötila-alueelta. Nämä perinteiset termodenuudereita hyödyntävät mittaustekniikat pystyvät melkein poikkeuksetta määrittämään kemiallisen koostumuksen pelkästään hyödyntäen tietoa fysikaalisten ominaisuuksien (haihtuvuus) muuttumisesta lämpötilan funktiona. Tämä mahdollistaa haihtuvuudeltaan hyvin erilaisten yhdisteiden tunnistamisen, mutta aerosolin erilaisten kemiallisten yhdisteiden haihtuvuuden tutkiminen yhdellä kertaa ei ole mahdollista. (Huffman et al., 2009a)

Viime vuosikymmeninä tärkeänä tavoitteena on pidetty reaaliaikaisten mittausten menetelmien kehittämistä aerosolien kemiallisen koostumuksen määrittämiseksi perustuen lähinnä massaspektrometriaan ja ionikromatografiaan (esimerkiksi Sullivan et al., 2004; DeCarlo et al., 2006; Canagaratna et al., 2007). Perinteisten kromatografiaan perustuvien menetelmien selkeänä haittapuolena on kuitenkin se, ettei niiden avulla pystytä tunnistamaan suurinta osaa ilmakehän IVOC:eista (Zhao et al., 2014; Schauer et al., 1999), kuten jo aiemmin kappaleessa 2.3.2 todettiin. Toisaalta haihtuvuuden tutkiminen termodenuuderin ja aerosolimassaspektrometrin yhdistelmällä on onneksi mahdollistanut orgaanisen

aerosolin kemiallisen koostumuksen ja haihtuvuuden riippuvuussuhteiden tutkimisen lähes kokonaan kattavalla tavalla reaaliaikaisesti (esimerkiksi Faulhaber et al., 2009; Huffman et al., 2009b; Cappa ja Jimenez, 2010). Termodenuuderin ja aerosolimassaspektrometrin yhdistelmällä suoritettujen mittausten tulkintaan liittyy kuitenkin haasteita, jotka johtuvat esimerkiksi termodenuudereiden erilaisista häviöistä, hiukkasten koon vaikutuksesta haihtuvaan massaosuuteen ja aerosolimassaspektrometriin keräystehokkuuden vaihteluista hiukkasten koon ja koostumuksen funktiona. Näiden haasteiden vuoksi erilaisten tutkimusten suoranaista mittaustulosten vertailua pidetään jokseenkin haastavana. (Cappa ja Jimenez, 2010) Reaaliaikaisten mittalaitteiden lisäksi yksittäisten aerosolihiukkasten koostumusta ja morfologiaa voidaan tutkia myös ei-reaaliaikaisilla menetelmillä, kuten keräämällä näytettä suodattimelle.

### **3.2 Ilmakehän pienhiukkasten orgaanisten komponenttien nimeäminen**

Yleinen tieteellinen ymmärrys ilmakehän aerosoleista on lisääntynyt huomattavasti ja etenkin tietämys orgaanisista aerosoleista on kasvanut viimeisten vuosikymmenien aikana nopeasti. Nopean kehityksen vuoksi erilaiset tutkijat ja tutkimusryhmät ovat luoneet omanlaisia nimeämiskäytäntöjään erityisesti orgaanisille aerosoleille, minkä vuoksi orgaanisten aerosolien nimistö on paikoitellen monimutkaista, vaikeaselkoista ja epäyhteistä. (esimerkiksi Seinfeld ja Pankow, 2003; Fuzzi et al., 2006; Donahue et al., 2009)

Yhdisteiden luokittelu haihtuvuudeltaan erilaisiin ryhmiin koetaan haastavaksi POA:n ja SOA:n monimutkaisten hapetusketjujen mahdollistaman aerosolin muuntautumiskyvyn vuoksi. Tästä johtuen Donahue et al. (2006) päätyivät kehittämään uusimman kaasuhiukkas-osittumista selittävän teorian eli VBS-mallin (engl. volatility basis set), jossa erilaiset kaasut jaotellaan niiden todellisen kyllästymishöyrnpaineen ja kyllästymispitoisuuden perusteella. VBS-mallissa orgaaniset yhdisteet voidaan jaotella erilaisiin haihtuvuusluokkiin emittoituessaan ja haihtuvuusluokkaa voidaan vaihtaa alempaan tai ylemmän luokkaan hapetuksen aikaansaaman yhdisteiden muuntumisen vuoksi. VBS-mallia on kehitetty edelleen eteenpäin esimerkiksi siten, että yhdisteet jaotellaan kyllästymishöyrnpaineen lisäksi happi-hiili-suhteeseen perustuen (Cappa ja Wilson, 2012). Sekundääristä orgaanista aerosolia muodostavien prekursorien hapetustuotteiden osittumista hiukkas- ja kaasufaasin välillä on yritetty mallintaa myös jo paljon aikaisemmin ennen VBS-mallia. Ensimmäiset sekundääriseen aerosolin muodostumista kuvaavat kaas- ja hiukkasfaasin osittumiseen perustuvat mallit kehittivät Pandis et al. (1992), Pankow (1994) sekä Odum et al. (1996).

Erilaisten haihtuvuusluokkien lisäksi orgaaninen aerosoli voidaan luokitella ja nimetä myös lähteidensä tai koostumuksensa perusteella, sillä muun muassa aerosolimassaspektrometriin käyttäminen mittauksissa mahdollistaa orgaanisten aerosolien jaottelun esimer-

kiksi ruuanvalmistusaerosoliin (engl. cooking OA, COA) ja merestä peräisin olevaan orgaaniseen aerosoliin (engl. marine OA, MOA) (Mohr et al., 2009; Ovadnevaite et al., 2011). Jotkut tutkijat, kuten esimerkiksi Zhang et al. (2005), ovat kokeneet tarpeelliseksi erottaa toisistaan hiilivetytyyppisen orgaanisen aerosolin (engl. hydrocarbon-like OA, HOA) ja pitkälle hapettuneen orgaanisen aerosolin (engl. oxygenated OA, OOA). HOA sisältää hyvin pelkistyneitä molekyylejä, kun taas OOA koostuu pitkälle hapettuneista yhdisteistä. Tkacik et al. (2014) havaitsivat ei-hapettuneen POA:n massaspekttrin olevan hyvin samankaltainen ympäristöstä mitatun HOA:n massaspekttrin kanssa. HOA:n massaspekttri puolestaan alkoi ikäännyttyään ensinnä muistuttaa kohtalaisesti haihtuvaa hapettunutta orgaanista aerosolia (engl. semivolatile oxygenated OA, SV-OOA) ja suuremmilla hapetusaltistusmäärillä edelleen tiivistymiskykyisempää huonosti haihtuvaa hapettunutta orgaanista aerosolia (engl. low volatility oxygenated OA, LV-OOA). Edellä mainittujen lähdeperäisten luokitusten lisäksi kirjallisuudessa mainittuja käsitteitä ovat esimerkiksi lihanvalmistusaerosoli (engl. meat-cooking OA, MCOA) ja roskanpolttoaerosoli (engl. trash burning OA, TBOA) (Huffman et al., 2009b).

Aerosolimassaspektrometrin avulla mitatun orgaanisen aerosolin massaspekttrin erottelu erilaisiin koostumus- ja lähdeperäisiin ryhmiin eli faktoreihin tehdään usein käyttäen positiivista matriisien faktorianalyysiä (engl. positive matrix factorization, PMF) (Lanz et al., 2007; Ulbrich et al., 2009; Huffman et al., 2009a; Zhang et al., 2011). PMF-analyysin perusteella tehty lähdeperäinen orgaanisten aerosolien luokitus ja nimeäminen antavat kuvan orgaanisten aerosolien koostumuksesta, mutta tietoa ryhmien haihtuvuudesta ei suoranaisesti saada. Toisaalta PMF-analyysin avulla tehtyjen luokitusten nimiin voidaan useasti yhdistää etuliitteeksi haihtuvuusluokka, mikä edellä olevasta kappaleestakin voidaan huomata.

Nimeämiskäytäntöjen selventämiseksi Murphy et al. (2014) ehdottavat artikkelissaan orgaanisille aerosoleille uutta yhteistä nimeämiskäytäntöä, joka huomioisi yhdisteen alkuperäisen lähteen, mutta myös yhdisteen alkuperäisen ja mahdollisesti tämänhetkisen muuntuneen haihtuvuuden. Uusi nimeämiskäytäntö hyödyntäisi aerosolien lähteisiin viitattaessaan pitkälti alalla jo olemassa olevaa jaottelua. Yhdisteiden jaottelu haihtuvuuden perusteella puolestaan perustuisi edellä esitettyyn Donahue et al. (2006) kehittämään VBS-malliin. VBS-malli luokittelee orgaaniset yhdisteet kasvavan haihtuvuuden perusteella seuraaviin luokkiin etuliitteen mukaan: erityisen huonosti haihtuva (engl. extremely low volatility, ELV-), huonosti haihtuva (engl. low volatility, LV-), kohtalaisesti haihtuva (engl. semivolatile, SV-), keskitasoisesti haihtuva (engl. intermediate volatility, IV-) ja helposti haihtuva (engl. volatile, V-) (Donahue et al., 2006). Jokaiselle haihtuvuusluokalle on määritelty raja-arvot kyllästymispitoisuudelle 298 K:n lämpötilassa, mitkä ovat taulukoituna esimerkiksi lähteessä Murphy et al. (2014). Haihtuvuusluokkien suomen-nokset saattavat poiketa toisistaan hieman suomenkielisestä lähteestä riippuen, mutta tässä diplomityössä on käytetty yhtenäisesti edellä esitettyä nimeämistapaa.

### 3.3 Ilmakehän aerosolin koostumus

Maapallomme ilmakehästä voidaan erottaa erilaisia kerroksia, jotka ovat nimeltään troposfääri, stratosfääri, mesosfääri, termosfääri ja eksosfääri. Suurin osa ilmakehän massasta sijaitsee ilmakehän alimmassa kerroksessa eli troposfäärissä, joka ulottuu maankuoren pinnalta noin 10-15 kilometrin korkeuteen. Merkittävä osuus troposfäärissä olevista aerosoleista on peräisin antropogeenisistä lähteistä. Troposfäärin pienhiukkaset sisältävät tyypillisesti sulfaattia, nitraattia, ammoniumia, natriumia, kloridia, hivenmetalleja, hiilipitoisia yhdisteitä, maankuoresta peräisin olevia aineksia ja vettä. Pienhiukkasten hiilipitoisuus voi koostua sekä orgaanisesta hiilestä (OC) että alkuainehiilestä (EC). Ilmakehäaerosolin pitoisuudet vaihtelevat riippuen mittauspisteen maantieteellisestä sijainnista, vuodenajasta ja jopa vuorokauden ajasta. Maantieteellinen sijainti vaikuttaa myös pienhiukkasten koostumukseen, mutta vaihtelua hiukkasten koostumuksessa voidaan havaita merkittävässä määrin samassakin paikassa eri vuodenaikoina. Esimerkiksi tietyillä maantieteellisillä alueilla valokemiallisesti muodostuneita yhdisteitä syntyy enemmän kesä- kuin talviaikaan. (Seinfeld ja Pandis, 2006)

Lanz et al. (2010) selvittivät kokoelma-artikkelissaan ei-kuumankestävien (engl. non-refractory) ja alle mikrometrin kokoisten ilmakehän pienhiukkasten kemiallista koostumusta Keski-Euroopan alueella (Sveitsi, Saksa, Itävalta, Ranska, Liechtenstein) kymmenessä eri mittauspaikassa. Osa mittauspaikoista sijaitsi kaupunkiympäristössä ja osa maaseudulla. Lisäksi mittauspaikkojen välillä oli maantieteellisiä korkeuseroja. Mittaukset on tehty aikavälillä 2002–2009 useiden eri tutkimusryhmien toimesta sekä talvi- että kesäaikaan. Epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden osuudet on määritetty käyttäen aerosolimassaspektrometriä. Alle mikrometrin kokoisista hiukkasista orgaanisten yhdisteiden osuus oli vallitsevin eli noin 36–81 % riippuen mittauspaikasta. Muita hiukkasten kemiallisen koostumuksen muodostavia komponentteja olivat ammonium (5–15 %), nitraatti (8–36 %), sulfaatti (3–26 %) ja kloridi (0–5 %), joista jälkimmäisinä mainitut anionit ovat useimmissa tapauksissa täysin neutraloituneet ammonium-ioneilla.

Orgaaniseksi aerosoliksi määritetystä osuudesta suurin osa oli hapettunutta orgaanista aerosolia (OOA), jonka osuus orgaanisen aerosolin kokonaismäärästä oli 36–94 % (Lanz et al., 2010). OOA:n vallitsevuus vastaa hyvin myös Zhang et al. (2007) tekemiä havaintoja orgaanisista aerosoleista pohjoisen pallonpuoliskon keskileveysasteilla. Lisäksi Lanz et al. (2010) huomasivat, että mikäli mittauskampanja oltiin suoritettu matalissa korkeuksissa kesäaikaan, voitiin OOA jakaa edelleen kahteen alaluokkaan eli kohtalaisesti haihtuvaksi (SV-OOA) ja huonosti haihtuvaksi hapettuneeksi orgaaniseksi aerosoliksi (LV-OOA). Samankaltaisen jaon on huomattu toteutuvan myös Pohjois-Amerikassa tehdyissä mittauksissa (esimerkiksi Cottrell et al., 2008). Keski-Euroopassa biomassanpolttoaerosolin (engl. biomass burning OA, BBOA) osuuden orgaanisesta aerosolista havaittiin olevan huomattava erityisesti talviaikaan (17–49 %). Etenkin Alppien kapeissa laaksoissa

BBOA oli usein orgaanisen aerosolin vallitsevin komponentti. Hiilivetytyyppisen orgaanisen aerosolin (HOA) suhde hapettuneeseen aerosoliin oli suhteellisen pieni kaikissa mittauksissa (6–16 %). (Lanz et al., 2010)

Tutkimusten perusteella Lanz et al. (2010) päättelivät pienhiukkasten kemiallisen koostumuksen ja orgaanisen aerosolin muodostavien erilaisten komponenttien osuuksien olevan kaikissa tutkituissa mittauspisteissä Keski-Euroopan alueella melko samanlaisia keskenään etenkin, jos mittauskampanjat jaoteltiin vuodenajan ja mittauspaikan sijainnin samankaltaisuuden mukaan. Tällöin tutkittujen ulkoilma-aerosolien erilaisten komponenttien prosentuaalista vaihteluväliä saatiin rajattua pienemmälle alueelle. Lanz et al. (2010) ehdottavatkin mittautulosten vertailuun uudenlaista lähestymistapaa, jossa tulosten jaottelu tapahtuu mittauksen vuodenaikaan ja mittauspaikan sijaintiin perustuen, eikä mittauspaikan tyyppiin (maaseutu, kaupunkikeskus, jne.) perustuen, mikä on usein käytetty lähestymistapa ilmakehääerosolimittauksissa.

Kumar et al. (2016) mittasivat ei-kuumankestävien alle mikrometrin kokoisten pienhiukkasten koostumusta saastuneesta teollisuuskaupunki-ilmasta Intian Kanpurissa helmi- ja maaliskuun aikana vuonna 2013. Kaupunki-ilman pienhiukkaset koostuivat aerosolimassaspektrometrin avulla tehtyjen tutkimusten perusteella suurilta osin orgaanisista yhdisteistä (54 %). Epäorgaanisten yhdisteiden osuus oli yhteensä 36 %, josta ammoniumin osuus oli 13 %, sulfaatin 11 %, nitraatin 10 % ja kloridin noin 2 %. Mustan hiilen osuus pienhiukkasten koostumuksesta oli 10 %. Tutkimuksessa havaittiin myös Lanz et al. (2010) tavoin nitraatin, sulfaatin ja kloridin mahdollista neutraloitumista ammonium-ioineilla. Aerosolimassaspektrometrin avulla mitattuihin orgaanisiin massaspektreihin sovellettiin PMF-analyysiä, jonka perusteella mitattu ulkoilman orgaaninen aerosoli jaettiin kuuteen eri luokkaan eli kahteen erityyppiseen biomassanpolttoaerosoliin (osuudet 8 % ja 16 %), kohtalaisesti ja huonosti haihtuvaan hapettuneeseen orgaaniseen aerosoliin (osuudet 19 % ja 27 %), primääriseen orgaaniseen aerosoliin (16 %) ja hapettuneeseen primääriseen orgaaniseen aerosoliin (14 %). Kahden erityyppisen biomassanpolttoaerosolin erotti pieni ero O/C-suhteessa. Pidemmälle hapettuneen biomassanpolttoaerosolin osuus oli vähemmän hapettunutta suurempi.

Edellä esitetyn lyhyen tarkastelun perusteella ilmakehääerosolien kemiallinen koostumus näyttää pääkomponenttien osalta olevan melko samankaltainen eri puolilla maailmaa, vaikka eri komponenttien suhteelliset osuudet saattavatkin vaihdella sijainnista riippuen. Esimerkiksi Euroopan ja Intian lisäksi myös lukuisat New Yorkin suurkaupunkialueella tehdyt ilmakehän aerosolimittaukset osoittavat hiukkasten koostuvan epäorgaanisista yhdisteistä, kuten sulfaatista, nitraatista ja ammoniumista, hiilipitoisesta aineksesta ja metallipitoisista yhdisteistä (esimerkiksi Schwab et al., 2004; Rattigan et al., 2010). Samankaltainen koostumus on havaittavissa myös Kiinan Pekingissä tehdyistä ilmakehän pienhiukkasten mittauksista. Pekingissä ilmakehän hiukkasten päälähteinä voidaan pitää ajoneuvopäästöjä, hiilenpolttoa, biomassan polttoa ja sekundäärimassan muodostumista.



(esimerkiksi He et al., 2001; Streets et al., 2007) Metallipitoisia hiukkasia havaitaan todennäköisimmin kaupunkiympäristöistä, ja joissakin tapauksissa niiden lähde voidaan tunnistaa esimerkiksi hiukkastyypin tai tuulen suunnan perusteella (Reinard et al., 2007). Joitakin yleisimmin havaittuja metalleja ilmakehän ultrapienissä hiukkasissa ovat natrium (Na), kalsium (Ca), kalium (K), alumiini (Al), rauta (Fe), lyijy (Pb), nikkeli (Ni), kromi (Cr), titaani (Ti), vanadiini (V) ja mangaani (Mn) (Utsunomiya et al., 2004).

### 3.4 Ilmakehäaerosolien haihtuvuus

Haihtuvuus määrittelee, miten suuri osuus yhdisteestä pysyy hiukkasfaasissa ympäröivissä olosuhteissa. Mitä huonompi yhdisteen haihtuvuus on, sitä suurempi osa siitä pysyy tiivistyneenä hiukkasfaasissa. Hapettuminen yleisesti ottaen vähentää aerosolihiukkasten haihtuvuutta, koska se saa aikaan höyrynpaineen alentumisen, mikä tarkoittaa tiivistymiskyvyn kasvua. Huffman et al. (2009a) mittasivat ilmakehän aerosolihiukkasten erilaisten komponenttien haihtuvuutta termodenuuderin ja aerosolimassaspektrometrin yhdistelmällä kahdessa eri suurkaupungissa (Riverside ja México). Tutkimustulosten mukaan nitraatti haihtui mitatuista komponenteista helpoiten ja sen havaittiin alkavan haihtua voimakkaasti jo alle 50 °C:n lämpötiloissa. Sulfaatti oli puolestaan vähiten herkkä haihtumaan eli sulfaatin voimakasta haihtumista havaittiin vasta termodenuuderin korkeilla lämpötiloilla noin 150 °C:ssa. Orgaanisen aerosolin haihtuvuuden huomattiin olevan kahden edellä mainitun välillä ja erityyppisten orgaanisten aerosolien haihtuvuudet todettiin merkittävästi toisistaan erilaisiksi.

Huffman et al. (2009a) mukaan orgaanisista aerosoleista pisimmälle hapettunut orgaaninen aerosoli (OOA) oli vähiten herkkä haihtumaan, ja biomassanpolttoaerosoli (BBOA) puolestaan helpoiten haihtuva komponentti. Hiilivetytyyppinen orgaaninen aerosoli (HOA) oli melkein kaikissa tapauksissa OOA:ta herkempi haihtumaan. Kaikkien kolmen edellä mainitun ja PMF-analyysin perusteella toisistaan erotetun orgaanisen aerosolin todettiin tutkimuksissa kuitenkin kuuluvan kohtalaisesti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden luokkaan (engl. semivolatile organic compounds, SVOCs). Kahdessa eri suurkaupungissa tehtyjen mittausten perusteella lämpötilaa nostettaessa puolet alkuperäisen orgaanisen aerosolin massasta oli haihtunut lämpötilavälillä 102–107 °C. Kloridin huomattiin olevan helposti haihtuva jo matalilla lämpötiloilla (alle 70 °C), mutta 230 °C:een lämmitettäessä kloridista jäi jäljelle suhteellisen suuri haihtumaton massaosuus verrattuna esimerkiksi nitraattiin tai sulfaattiin. (Huffman et al., 2009a)

Paciga et al. (2016) määrittivät erilaisten orgaanisten aerosolien haihtuvuutta Pariisissa kahden mittauskampanjan avulla, jotka olivat toteutettu sekä talvella että kesällä. Kesällä tehtyjen mittausten perusteella orgaanisen aerosolin todettiin koostuvan viidestä erilaisesta komponentista eli hiilivetytyyppisestä orgaanisesta aerosolista (HOA), ruuanvalmistusaerosolista (COA), meren orgaanisesta aerosolista (MOA), kohtalaisesti haihtuvasta hapettuneesta orgaanisesta aerosolista (SV-OOA) ja huonosti haihtuvasta hapettu-

neesta orgaanisesta aerosolista (LV-OOA). Luettelon kaksi viimeisintä ryhmää määritettiin kuuluvaksi sekundäärisiin aerosoleihin, ja ne muodostivat 57 % määritetyn orgaanisen aerosolin kokonaismassasta. Hiilivetytyyppisten orgaanisten aerosolien pääasiallisena lähteenä voidaan pitää liikennettä, koska HOA:n massaspektri on hyvin samankaltainen kuin liikennepäästöstä mitattu massaspektri (Canagaratna et al., 2004).

Talvikampanjan aikana kerätystä datasta tunnistettiin Pariisissa neljä erilaista ryhmää: hiilivetytyyppinen orgaaninen aerosoli, ruuanvalmistusaerosoli, biomassanpolttoaerosoli ja hapettunut orgaaninen aerosoli, joka muodosti keskimäärin noin 65 % orgaanisen aerosolin kokonaismassasta. Hiilivetytyyppisten orgaanisten aerosolien haihtuvuus oli samankaltaista molemmissa kampanjoissa ja noin 40 % siitä koostui huonosti haihtuvista ja erityisen huonosti haihtuvista orgaanisista yhdisteistä. HOA:n massasta 50 % oli haihtunut termodenuuderilla lämmitettäessä 49 °C:ssa kesäkampanjassa ja 54 °C:ssa talvikampanjassa. (Paciga et al., 2016) Cappa ja Jimenez (2010) ovat julkaisseet aiemmin samansuuntaisia tutkimustuloksia HOA:n haihtuvuudesta. Méxicossa suoritettujen tutkimusten mukaan noin 35 % HOA:n massasta koostuisi huonosti ja erityisen huonosti haihtuvista orgaanisista yhdisteistä ja jäljelle jäävä 65 % massasta määriteltäisiin kuuluvaksi kohtalaisesti haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin.

Tutkimuksessaan Paciga et al. (2016) totesivat ruuanvalmistusaerosolien haihtuvuuden olevan jopa yli kertaluokan suurempi kesällä kuin talvella. Talvella ruuanvalmistusaerosoli ei sisältänyt yhtään kohtalaisesti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, kun taas 37 % kesällä mitatusta ruuanvalmistusaerosolista oli kohtalaisesti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä. Huonosti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden osuus ruuanvalmistusaerosolista oli 63 % ja erityisen huonosti haihtuvien 37 % talvikampanjan aikana. Erojen arveltiin johtuvan erilaisista vuodenaikoihin liittyvistä ruuanvalmistustavoista. Kesäkampanjassa määritetyn LV-OOA:n todettiin koostuvan lähinnä yksinomaan erittäin huonosti haihtuvista orgaanisista yhdisteistä, eikä haihtumista juurikaan havaittu termodenuuderin lämpötilan ollessa alle 150 °C. SV-OOA koostui sekä kohtalaisen haihtuvista (noin 50 %) että huonosti haihtuvista orgaanisista yhdisteistä (42 %). Puolet SV-OOA:n massasta oli haihtunut lämpötilassa 61 °C:ta. Talvikampanjassa OOA:a ei jaettu kesäkampanjan tavoin enää tarkemmin alaluokkiin. OOA:n todettiin koostuvan kohtalaisesti haihtuvista (45 %), huonosti haihtuvista (25 %) ja erityisen huonosti haihtuvista (30 %) orgaanisista yhdisteistä. BBOA sisälsi yhdisteitä hyvin laajalta haihtuvuusalueelta, mutta suurin osa yhdisteistä kuului kohtalaisesti haihtuviin (50 %) tai huonosti haihtuviin (30 %) orgaanisiin yhdisteisiin. BBOA:n massasta puolet oli haihtunut 70 °C:n lämpötilassa. (Paciga et al., 2016)

Lähteessä Jimenez et al. (2009) LV-OOA rinnastetaan vahvasti sulfaatin kanssa, jonka höyrynpaine voidaan luokitella LV-OOA:n tavoin matalaksi. SV-OOA:n puolestaan huomattiin korreloivan voimakkaasti kohtalaisen haihtuvien yhdisteiden kanssa, joita ovat esimerkiksi ammoniumnitraatti ja ammoniumkloridi. Swanson ja Kittelson (2010) määrittivät haihtuvuustutkimuksissaan kohtalaisesti haihtuviksi yhdisteet, joiden aerosolihiukkaset haihtuvat 300 °C:n lämpötilassa kokonaan muutamassa sekunnissa. Yleisesti

haihtuvuusmittauksia tulkittaessa on aina muistettava, että eri tutkimusryhmien määritelmät haihtuvuudelle saattavat poiketa toisistaan, kuten myös orgaanisten aerosolien nimeämiskäytäntö haihtuvuuden suhteen. Lisäksi mittauskohteesta riippuen PMF-analyysistä saadut koostumus- tai lähdeperäiset luokitusryhmät voivat sisältää eri yhdistelmiä erilaisista yhdisteistä, minkä vuoksi ne saattavat jakautua keskenään hieman erilaisiin haihtuvuusluokkiin.

Edellisessä aliluvussa todettiin, että ilmakehän nitraatti, sulfaatti ja kloridi usein neutraoituvat ammonium-ioneilla. Kyseisiä ilmakehässäkin muodostuvia yhdisteitä käytetään hyvin usein myös standardikemikaaleina esimerkiksi termodenuudereiden haihtuvuuden karakterisoinnissa. Huffman et al. (2008) määrittivät termodenuuderia käyttäen laboratoriotutkimuksissaan ammoniumnitraatin ja ammoniumkloridin olevan haihtuvampia yhdisteitä verrattuna ammoniumsulfaattiin. Ammoniumnitraatin haihtuminen oli voimakasta jo noin 30 °C:n lämpötilassa, ammoniumkloridin 60 °C:n lämpötilassa ja ammoniumsulfaatin noin 150 °C:n lämpötilassa. On kuitenkin huomattava, että useiden yhdisteiden kohdalla haihtumislämpötila riippuu huomattavasti hiukkasten koosta. Esimerkiksi Villani et al. (2007) määrittivät 15 nm:n kokoisten ammoniumsulfaattihiukkasten haihtumislämpötilaksi 160 °C ja 150 nm:n kokoisten hiukkasten haihtumislämpötilaksi 180 °C. Samankokoisille ammoniumnitraattihiukkasille vastaavat lukuarvot olivat 30 °C ja 60 °C. Johnson et al. (2004) mukaan rikkihapon haihtumislämpötila 100 nm:n kokoisille hiukkasille on noin 140 °C. Aerosolihiukkasten koon lisäksi esimerkiksi termodenuuderin viipymääjan pituus vaikuttaa hiukkasten haihtumiseen ja siihen on kiinnitettävä huomiota määritettäessä hiukkasten haihtuvuutta tai haihtumattomuutta (An et al., 2007).

### 3.5 Moottoripäästön koostumus ja ominaisuudet

Moottoriajoneuvojen alle 2,5 µm:n kokoiset pakokaasuhiukkaset koostuvat pääasiassa hiilipitoisista yhdisteistä, kuten mustasta hiilestä (BC) ja orgaanisesta aerosolista (OA). Mustan hiilen suhteellinen esiintyvyys riippuu esimerkiksi moottorimallista, moottorin käyttöolosuhteista ja päästöjen vähentämistekniikoiden käytöstä. (Chow et al., 2011) Yleisesti ottaen dieselmoottorien päästöt sisältävät enemmän mustaa hiiltä suhteessa orgaaniseen aerosoliin, kun taas bensiinimoottorille suhde on juuri päinvastainen (Ban-Weiss et al., 2008; Chow et al., 2011). Sekä bensiinimoottorista että dieselmoottorista peräisin olevien pakokaasupäästöjen orgaanisen aerosolin osuuden arvellaan olevan suurilta osin peräisin voiteluöljystä ja vähemmältä osin polttoaineesta (esimerkiksi Dallmann et al., 2014).

Mustan hiilen ja orgaanisiin aerosoleihin kuuluvien yhdisteiden lisäksi moottoriajoneuvopäästöjen pienhiukkaset sisältävät pienempiä määriä epäorgaanisia yhdisteitä, joita ovat muun muassa sulfaatti ja erilaiset hivenalkuaineet (Kittelson et al., 2006; Maricq, 2007). Orgaanisen aerosolin tavoin pienhiukkasten epäorgaaniset yhdisteet voivat olla peräisin käytettävästä polttoaineesta tai moottorin voiteluöljystä. Esimerkiksi rikkiä esiin-

tyy polttoaineissa epäpuhtautena, mutta sitä on myös voiteluöljyssä käytettävissä lisäaineissa. Rikin lisäksi voiteluöljyn lisäaineet sisältävät usein hivenalkuaineita, kuten sinkkiä, fosforia, kalsiumia ja magnesiumia. (Cadle et al., 1997; Spikes, 2004; Maricq, 2007) Keskimääräinen hiukkaskoko dieselmoottorin hiukkaskokojakaumassa vaihtelee välillä 60–120 nm ja bensiinimoottorin jakaumassa välillä 40–80 nm (Harris ja Maricq, 2001). Yleisesti ajoneuvopäästön nukleatiohiukkasten keskihalkaisijan on todettu olevan alle 40 nm ja agglomeroituneiden nokihiukkasten keskihalkaisijan kokovälillä 20–100 nm (Karjalainen, 2014).

Laivaliikenteessä yleisesti käytössä olevia polttoaineita ovat raskas polttoöljy (engl. Heavy Fuel Oil, HFO), keskiraskas polttoöljy (engl. Intermediate Fuel Oil, IFO), meridiesel (engl. Marine Diesel Oil, MDO) ja kaasuoöljy (engl. Marine Gas Oil, MGO). Lisäksi viime aikoina myös nesteytetyn maakaasun (engl. Liquefied Natural Gas, LNG) käyttö on kasvanut. (Vermeire, 2012) Raskaassa polttoöljyssä on tyypillisesti huomattavia määriä epäpuhtauksia, kuten rikkiä, tuhkaa, vettä, vanadiinia, alumiinia, natriumia, silikaattia ja asfalteeneja (Turunen, 2002; Kasper et al., 2007). Laivojen kaasumaiset päästöt koostuvat suureksi osaksi ajoneuvopäästölle tyypillisesti hiilidioksidista ( $\text{CO}_2$ ), hiilimonoksidista ( $\text{CO}$ ), typen oksideista ( $\text{NO}_x$ ), rikin oksideista ( $\text{SO}_x$ , pääosin  $\text{SO}_2$ ) ja hiilivedyistä ( $\text{HC}$ ) (Sinha et al., 2003). Laivahiukkaspäästön on puolestaan yleisesti todettu koostuvan pääasiallisesti orgaanisesta hiilestä, mustasta hiilestä, sulfaatista ja muista epäorgaanisista yhdisteistä sekä sulfaattiin sitoutuneesta vedestä. Laivapäästössä esiintyviä metalleja ovat muun muassa vanadiini, nikkeli, sinkki ja kalsium. (Agrawal et al., 2008; Petzold et al., 2008)

Anderson et al. (2015) ovat tutkineet hiukkaspäästöjä nelitahtisesta laivamoottorista, joka kävi alhaisilla kuormilla. Tutkimuksessa käytettiin laivamoottorin polttoaineina kahta sisävesistöliikenteessä käytettävää dieseliä, meridieseliä (0,52 m-% S) ja raskasta polttoöljyä (0,12 m-% S). Meridieselin kokonaishiukkaslukumääräpitoisuuksien todettiin olevan 0,3–46 % raskaan polttoöljyn vastaavista arvoista. Lisäksi kokonaishiukkasmassojen todettiin olevan pienempiä dieselpolttoaineille verrattuna raskaaseen polttoöljyyn. Pienimmät kokonaishiukkaspitoisuudet mitattiin korkeimmalla kuormalla (35 %) ja suurimmat tyhjäkäynnillä. Noin 85–99,9 % hiukkasista todettiin olevan kooltaan pieniä, alle 50 nm:n kokoisia ja lukumäärän avulla esitetyistä hiukkaskokojakaumista havaittiin korostunut nukleatiomoodi. Myös useissa muissa laivamoottoritutkimuksissa hiukkaspäästön hiukkaskokojakaumasta on havaittu edellä mainitun kaltainen korostunut nukleatiomoodi (Kasper et al., 2007; Moldanova et al., 2013).

Verrattaessa maakaasulla (engl. natural gas, NG) ja raskaalla polttoöljyllä käyvää laivamoottoria keskenään voidaan maakaasukäyttöisen laivamoottorin  $\text{NO}_x$ -päästöjen huomata olevan 10–15 % ja  $\text{CO}_2$ -päästöjen noin 80 % raskaalla polttoöljyllä käyvän moottorin päästöistä.  $\text{SO}_2$ -päästöjen voidaan sanoa olevan lähes olemattomat maakaasukäyttöiselle laivamoottorille. (Woodyard, 2009) Kaasumoottoreissa syntyy dieselmoottoreihin

verrattuna vähemmän nokea, sillä maakaasu sisältää vain erittäin pieniä määriä esimerkiksi rikkiyhdisteitä ja hiili-hiili-sidoksia (Hajbabaie et al., 2013). Yoon et al. (1988) tutkivat suodatinkeräysten avulla maakaasukäyttöisen linja-auton hiukkaspäästöjä ja totesivat hiukkasten koostuvan orgaanisesta hiilestä, alkuainehiilestä, aromaattisista hiilivedyistä sekä voiteluöljystä peräisin olevista kalsiumista, fosforista, sinkistä, magnesiumista ja rikistä.

Maakaasun pienemmät hiukkasmassapäästöt ja vähäisempänä pidetyt haitalliset ympäristövaikutukset verrattuna esimerkiksi dieselpolttoaineeseen ovat kasvattaneet kiinnostusta maakaasun käyttöä kohtaan. Puristetun maakaasun (engl. Compressed Natural Gas, CNG) käytöstä peräisin olevien päästöjen on todettu olevan jopa vähemmän kuin 5 % vastaavan dieselpäästön hiukkasmassasta. Maakaasun palamisessa syntyvät hiukkaset ovat kooltaan usein nanohiukkasia, jotka ovat suurilta osin haihtuvia ja muodostuneet sekundäärisissä nukleaatioprosesseissa. (Jayaratne et al., 2008; Jayaratne et al., 2009) Vähäisistä hiukkasmassapäästöistä huolimatta viimeaikaisten tutkimusten mukaan maakaasukäyttöisten polttomoottorien lukumääräpäästöt etenkin alle 100 nm:n kokoluokassa eivät välttämättä kuitenkaan ole kovinkaan alhaisia esimerkiksi dieselin käyttöön verrattuna (esimerkiksi Jayaratne et al., 2009). Tutkimusta maakaasua polttoaineenaan käyttävien moottorien hiukkaspäästöistä on tehty verrattain melko vähän ja nykytutkimus keskittyy vahvasti maakaasukäyttöisiin linja-autoihin (esimerkiksi Jayaratne et al., 2012).

Holmen ja Ayala (2002) ovat tutkineet hiukkaspäästöjä CNG-käyttöisestä linja-autosta dynamometrin avulla sekä tyhjäkäynnillä että vakionopeudella (noin 90 km/h). Maakaasukäyttöisen linja-auton lisäksi päästömittauksia tehtiin kahdesta dieselmääräisestä linja-autosta. Maakaasukäyttöisen linja-auton hiukkaskokojakaumasta erottuneen akkumulaatiomoodin hiukkaslukumääräpitoisuuden huomattiin olevan noin 10–100 kertaa pienempi kuin dieselmääräisen linja-auton vastaavan moodin. Akkumulaatiomoodin huippukohdaksi määritettiin noin 100 nm. Lisäksi maakaasukäyttöisen linja-auton pakokaasupäästön hiukkaskokojakaumasta havaittiin mittauksissa korostunut nukleaatiomoodi ja korkeita lukumääräpitoisuuksia mitattiin yhtenevästi alle 20 nm:n kokoalueelta.

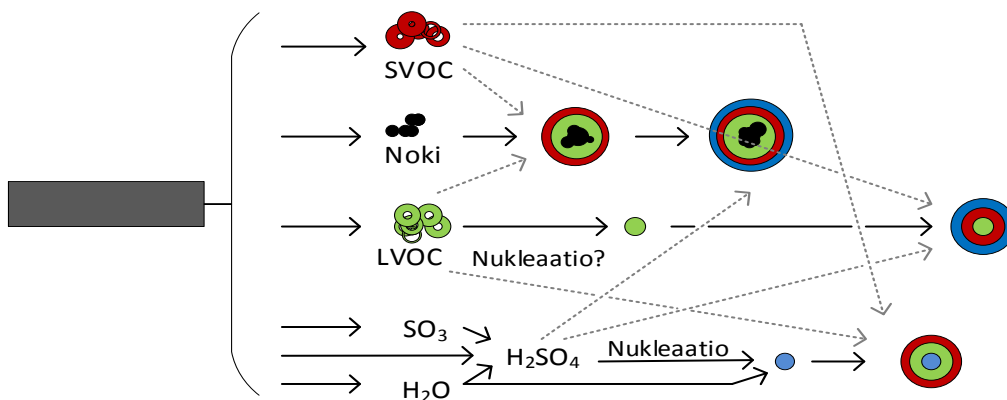
### 3.6 Moottoripäästön haihtuvuus

Palamisprosesseista emittoituu muun muassa hyvin monenlaisia orgaanisia yhdisteitä, joiden haihtuvuusjakauma ulottuu laajalle alueelle (Hildemann et al., 1991). Pakokaasupäästön orgaanisen aerosolin ajatellaan koostuvan huonosti haihtuvista orgaanisista yhdisteistä (engl. low volatility organic compounds, LVOCs). Viimeaikaiset tutkimukset palamisprosessien päästöistä ovat kuitenkin osoittaneet, että pakokaasun orgaaninen aerosoli on kohtalaisen haihtuvaa (SV-), ja se käy emittoitumisensa jälkeen läpi osittumisen kaasun ja hiukkasfaasin välillä. (Robinson et al., 2007; Grieshop et al., 2009b) Emittoitumisen jälkeinen pakokaasun nopea jäähtyminen edistää orgaanisten höyryjen tiivistymistä ja osittumisen siirtymistä kohti hiukkasfaasia. Jäähtymisen lisäksi pakokaasu kuitenkin myös laimenee ympäröivän ilman vaikutuksesta, jolloin kaasumaisten SVOC:ien

pitoisuudet pienenevät kaasufaasissa. Jotta faasitasapaino säilyisi, ainakin osa SVOC:eista haihtuu takaisin kaasufaasiin. (Robinson et al., 2010)

Erityisesti orgaanisen aerosolin moottoriajoneuvoille mitattujen päästökertoimien suuruudet riippuvat paljolti käytetyn laimennuksen määrästä ja pakokaasunäytteen lämpötilasta. Mustalla ja orgaanisella hiilellä tehdyt mittaukset osoittavat, että esimerkiksi dieselpäästön pienhiukkasmassan vaihtelu laimennusmäärästä riippuen johtuu kohtalaisesti haihtuvien yhdisteiden osittumisen muutoksista kaasu- ja hiukkasfaasin välillä. Pienillä laimennussuhteilla (engl. dilution ratio, DR) kohtalaisesti haihtuvat yhdisteet pysyvät melko hyvin hiukkasfaasissa, mutta suuremmilla laimennussuhteilla ne siirtyvät kohti kaasufaasia ylläpitääkseen faasitasapainon. Mustan hiilen määrän ei puolestaan ole huomattu vaihtelevan laimennuksesta riippuen. (Lipsky ja Robinson, 2006)

Kuten aikaisemmin jo todettiin, esimerkiksi dieselpakokaasuhiukkaset koostuvat nokiaglomeraateista ja mahdollisesti kaasumaisista haihtuvista yhdisteistä, jotka voivat siirtyä hiukkasfaasiin eli adsorboitua laimennus- ja jäähtymisprosessien aikana esimerkiksi kiinteiden nokihiukkasten pinnalle tai nukleoitua homogeenisesti muodostaen uusia pieniä hiukkasia. Erilaisia haihtuvia yhdisteitä dieselpäästössä ovat muun muassa jotkut orgaaniset yhdisteet ja rikkihappo. Kuvassa 3.1 on esitetty yksinkertaistettu kaaviokuva emittoituneen dieselpäästön mahdollisista tiivistymis- ja nukleoitusprosesseista pakokaasun laimentumisen ja jäähtymisen aikana. (Scheer et al., 2005) Moottoripakokaasussa rikkihapon ajatellaan olevan erityisen taipuvainen muodostamaan nukleoitumalla uusia hiukkasia (Arnold et al., 2006).



**Kuva 3.1** Dieselpäästön mahdollisia tiivistymis- ja nukleoitusprosesseja pakokaasun laimentumisen ja jäähtymisen aikana. Piirretty mukaillen lähdettä Schneider et al. (2005).

Scheer et al. (2005) tutkivat dieselhenkilöautojen pakokaasuhiukkasten kemiallista koostumusta ja haihtuvuutta jahtaus- ja dynamometrimittausten avulla. Korkeilla ajonopeuksilla ja kuormilla osan kohtalaisesti haihtuvista yhdisteistä huomattiin muodostavan nukleatiohiukkasia, jotka olivat täysin haihtuvia 180 °C:een lämpötilassa. Koostumuksel-

taan nukleatiohiukkaset olivat lähinnä sulfaattia ja orgaanisten yhdisteiden määrä oli vähäisempi. Nokimoodissa orgaanisten yhdisteiden osuus sulfaattiin nähden oli nukleatiomoodia suurempi, mikä osoitti orgaanisten yhdisteiden taipumuksen tiivistyä ensin ole-massa olevien nokimoodin hiukkasten pinnalle ennen nukleoitusprosessia. Kun diesel-päästö laimennettiin ilmakehäolosuhteisiin, huomattiin suurimman osan kohtalaisesti haihtuvista yhdisteistä sijaitsevan nokimoodissa ja haihtuvan 130–180 °C:een lämpötila-välillä.

Jayaratne et al. (2012) puolestaan tutkivat neljän puristettua maakaasua ja neljän dieseliä polttoaineenaan käyttävän linja-auton hiukkaspäästöjen haihtuvuusominaisuuksia vakio-ajotilanteessa sekä lyhytaikaisissa ajosykleissä termodenuuderin avulla. CNG:tä käyttä-vien linja-autojen lähes kaikki hiukkaspäästöt olivat nanohiukkasten kokoalueella ja pa-kokaasun lämmittäminen termodenuuderin avulla vähensi hiukkasten lukumäärää noin 85 %:lla lämpötilassa 100 °C ja 98 %:lla lämpötilassa 250 °C. Lyhytaikaisten ajosykliden aikana CNG-linja-autoista emittoituvien hiukkasten haihtuvuuden tarkempi analysointi osoitti, että haihtuminen alkaa noin 40 °C:ssa ja suurin osa haihtuvista yhdisteistä on haihtunut ennen 80 °C:n lämpötilaa. Lepotilanteesta lähteneiden nopeiden kiihdytysten aikana tuotetut hiukkaset osoittautuivat huomattavasti nopeammin haihtuviksi kuin ajosykliden muina ajanhetkinä tuotetut hiukkaset, joten kyseisten haihtumattomien hiukkasten oletettiin koostuvan lähinnä voiteluöljystä peräisin olevasta tuhkasta. Bullock ja Olfert (2014) ovat tutkineet puristussytytyksellisen maakaasumoottorin pakokaasuhiukkasia ja totesivat tut-kimuksissaan, että hiukkastilavuudesta alle 5 % jää haihtumatta 100 °C:n lämpötilassa termodenuuderilla lämmitettäessä. 150 °C:n lämpötilassa tilavuuspitoisuus pieneni jo alle 1 %:iin. Hiukkasten pääteltiin olevan peräisin pääasiallisesti moottorin voiteluöljystä eli tarkemmin sanottuna 24–32 hiiliatomia sisältävistä n-alkaaneista.

Dieselkäyttöisiä linja-autoja tutkittaessa Jayaratne et al. (2012) puolestaan havaitsivat, että pakokaasupäästön lämmittäminen 100 °C:n lämpötilaan vähensi ultrapienien hiuk-kasten määrää 69–82 %, kun nukleatiomoodi oli havaittavissa hiukkaskokojakaumasta. Mikäli nukleatiomoodia ei havaittu, osuus oli vain 18 % eli lämpötilan kasvattaminen vaikutti huomattavasti vähemmän havaitun akkumulaatiomoodin hiukkasiin kuin nuk-leaatiomoodin hiukkasiin. Nukleatiomoodin puuttuminen yhden dieselkäyttöisen linja-auton pakokaasupäästön hiukkaskokojakaumasta johtui todennäköisesti siitä, että se oli vanhin mitatuista neljästä ajoneuvosta. Kireämpien päästövaatimusten vuoksi uudemmat moottorit emittoivat vähemmän nokea kuin vanhemmat moottorit, jolloin tiivistymisyti-miä haihtuville yhdisteille on vähemmän ja muodostuu enemmän nukleatiohiukkasia (Kittelson, 1998).

Pourkhesalian et al. (2014) tutkivat biodieselin kemiallisen koostumuksen vaikutusta mo-dernin dieselmoottorin emittoimien nanohiukkasten ominaisuuksiin. Tutkimuksessa sel-vitettiin neljän tyydyttyneisyysasteeltaan ja hiilivetyketjujen pituudeltaan erilaisen bio-dieselin haihtuvuutta useilla erilaisilla moottorikuormilla (0 %, 25 % ja 100 %) ja no-

peuksilla. Biodieseliin oli sekoitettu tavallista maakaasupohjaista dieseliä sekoitussuhteilla 100 %, 50 %, 20 % ja 0 %. Riippuen biodieselille vaadituista kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista sitä voidaan siis sekoittaa myös tavallisen dieselpolttoaineen kanssa esimerkiksi kasvavan polttoainetarpeen tyydyttämiseksi. Biodieseliä pidetään yhtenä lupaavimmista vaihtoehdoista käytettäväksi fossiilisten polttoaineiden sijaan. (Ma ja Hanna, 1999; Demirbas, 2008) Biodiesel ei sisällä monirenkaisia aromaattisia hiilivetyjä, mikä vähentää hiilivetyjen (HC) ja hiilimonoksidin (CO) pitoisuuksia pakokaasupäästössä (Wang et al., 2009). Biodieselin korkeampi setaaniluku puolestaan saa aikaan täydellisemmän palamisen, joka aiheuttaa typen oksidien ( $\text{NO}_x$ ) pitoisuuden lisääntymisen pakokaasupäästössä (Knothe et al., 2006).

Tutkimuksissaan Pourkhesalian et al. (2014) havaitsivat, että korkeilla polttoaineen sekoitussuhteilla (biokomponentin osuus 50 % ja 100 %) hiukkaset olivat haihtuvampia kuin pelkän tavallisen dieselin tapauksessa. Lisäksi tyydyttyneemmät, lyhyempiä hiilivetyketjuja sisältävät polttoaineet tuottivat vähemmän hiukkasmassaa, mutta enemmän haihtuvia hiukkasia. Moottorin tyhjäkäynnillä polttoaineen ollessa kokonaan tavallista dieseliä 30 nm kokoiset hiukkaset olivat 180 °C:n lämpötilassa lähes kokonaan haihtuneet ja 150 nm:n hiukkaset saavuttaneet stabiilin tilan. Haihtuvuusmittaukset suoritettiin termodenuuderin avulla nostamalla lämpötilaa 20 °C:n välein huoneenlämpötilasta 280 °C:n lämpötilaan. Huomioiden kaikki mitatut sekoitussuhteet ja erilaiset polttoaineet haihtumista tapahtui eniten tyhjäkäynnin aikana tuotetuista hiukkasista. Lisäksi lähes kaikkien sekoitussuhteiden, polttoaineiden ja moottorikuormien tapauksissa pienemmät hiukkaset olivat isompia hiukkasia haihtuvampia.



## 4. MITTAUSMENETELMÄT

Tässä diplomityössä käsitellään mittaustuloksia kahdesta eri mittauskampanjasta, joiden molempien mittaukset toteutettiin Espoon Otaniemessä VTT Oy:n moottorilaboratoriossa vuosina 2015 ja 2016. Ensimmäinen mittauskampanja oli osa SEA-EFFECTS BC -projektia ja jälkimmäinen HERE-projektia. Molemmissa kampanjoissa testimoottorina käytettiin Wärtsilä Vasa -merkkistä dieselkäyttöistä laivamoottoria, mutta syksyllä 2016 toteutetussa kampanjassa moottori oli modifioitu rinnakkaispolttoainemoottoriksi (engl. dual fuel, DF). Alun perin mittauksissa käytetty moottorityyppi on suunniteltu käytettäväksi apumoottorina laivalla. Molemmissa kampanjoissa moottoria ajettiin kahdessa erillisessä kuormapisteessä käyttäen vaihtoehtoisia polttoaineita.

Koska osasta syksyn 2015 mittauskampanjan mittaustuloksista on julkaistu jo aiemmin opinnäytetyö, ei tässä diplomityössä kerrota yksityiskohtaisesti kyseisen kampanjan mittausmenetelmistä ja -järjestelystä, vaan ne ovat luettavissa diplomi-insinööri Niina Kuittisen diplomityöstä (Kuittinen, 2016). Kummatkin mittauskampanjat toteutettiin yhteistyössä VTT:n ja Ilmatieteen laitoksen kanssa ja muutamina päivinä mittauksia tehtiin myös Pegasorin mittalaitteilla. Tämän luvun tarkoitus on kuvata syksyn 2016 mittausjärjestely koko kampanjan ajalta, vaikka tulostenkäsittelyssä rajaudutaankin tarkastelemaan vain osaa tehdyistä mittauksista ja käytetyistä mittalaitteista. Jälkimmäisen mittauskampanjan mittausjärjestely on monilta osin hyvin samankaltainen kuin syksyn 2015 mittauskampanjan mittausjärjestely.

### 4.1 Testimoottori ja tutkittavat polttoaineet

Syksyn 2016 mittauskampanjassa käytetty rinnakkaispolttoainemoottori (4R32 DF) modifioitiin Wärtsilän valmistamasta Vasa 4R32 LN -laivamoottorista, jota käytettiin syksyn 2015 mittauskampanjassa testimoottorina. Nestemäisten polttoaineiden lisäksi modifioidun moottorin polttoaineena voitiin käyttää maakaasua, jota varten moottoriin oli asennettu rinnakkainen polttoainejärjestelmä. Modifiointi tehtiin kyseistä mittauskampanjaa varten, joten samanlaista rinnakkaispolttoainemoottoria ei sellaisenaan ole saatavissa. Käytetty testimoottori luokitellaan keskinopeisiin dieselmoottoreihin, ja se koostui neljästä sylinteristä. Moottorin maksimiteho oli 350 kW kutakin sylinteriä kohden, sylinterin halkaisija 320 mm ja puristussuhde 12. Testimoottorissa oli käytössä turboahdin, mutta pakokaasun takaisinkierätysohjelmää tai muita pakokaasun jälkikäsittelymenetelmiä ei käytetty. Vuoden 2015 mittauskampanjassa moottorissa oli käytössä sekä turboahdin että pakokaasun takaisinkierätysohjelmaa.

Moottorin ja ahtimen voitelemiseen käytettiin koko mittauskampanjan ajan samaa voiteluöljyä (Shell Argina XL 40), joka sopii käytettäväksi keskinopeisiin dieselmoottoreihin.

Voiteluöljyn kulutusta ei mitattu mittauskampanjan aikana. Voiteluöljyn kinemaattinen viskositeetti on 135 mm<sup>2</sup>/s 40 °C:ssa ja 14 mm<sup>2</sup>/s 100 °C:ssa. Voiteluöljyn tiheys on 916 kg/m<sup>3</sup> (15 °C), leimahduspiste 205 °C, jähmepiste -18 °C, öljyn emäsluku 20 KOH/g ja tuhkapitoisuus 6,1 m-%. (Shell, 2013) Samaa voiteluöljyä käytettiin myös vuoden 2015 kampanjassa.

DF-moottorissa maakaasun sytyttämiseen käytettiin pientä määrää pilottipolttoainetta, joka tässä mittauskampanjassa oli kevyttä polttoöljyä (engl. Light Fuel Oil, LFO). Moottoria ajettiin maakaasulla käyttäen sekä matalaa että korkeaa pilottipolttoainemäärää. Lisäksi mittauksia suoritettiin käyttäen moottorin polttoaineina pelkästään pilottipolttoaineena toiminutta kevyttä polttoöljyä (LFO) tai meridieseliä (MDO). Maakaasu oli peräisin Venäjältä tulevasta maakaasuputkesta (Nord Stream) sisältäen korkean metaanipitoisuuden (> 95 %). LFO:sta ja MDO:sta on koottu lisätietoa taulukkoon 4.1.

**Taulukko 4.1** HERE-projektin mittauskampanjassa käytettyjen polttoaineiden ominaisuuksia.

	LFO	MDO
Tiheys (15 °C, kg/m <sup>3</sup> )	820–845	max. 900
Viskositeetti (40 °C, mm <sup>2</sup> /s)	2–4,5	4–11
Leimahduspiste (°C)	min. 60	min. 60
Jähmepiste (°C)	–	5 (talvi), 10 (kesä)
Hiiltojäännös (m-%)	max. 0,3	max. 0,3
Setaani-indeksi	min. 46	min. 35
Vesipitoisuus (%)	max. 0,02	max. 0,3
Tuhkapitoisuus (m-%)	max. 0,01	max. 0,01
Rikkipitoisuus (%)	max. 0,002	max. 0,1

Tästä eteenpäin edellä mainituista polttoaineista käytetään tässä diplomityössä lyhenteitä NG + matala, NG + korkea, LFO ja MDO. Nimitykset ”matala” ja ”korkea” viittaavat pilottipolttoainemäärään. MDO ja LFO ruiskutettiin moottoriin mekaanisesti, mutta maakaasun säätely tapahtui elektronisesti. Syksyn 2015 mittauskampanjan testipolttoaineet olivat korkean rikkipitoisuuden sisältävä raskas polttoöljy (engl. High Sulfur Heavy Fuel Oil, HS HFO), keskiraskas polttoöljy (IFO 180), meridiesel (MDO) ja polttoainevalmistajan sekoittama seospolttoaine, joka sisälsi tietyn tyyppistä meridieseliä (70 %) sekä biopolttoainetta (30 %). Kyseisten polttoaineiden rikkipitoisuudet olivat 2,5 m-% HFO:lle, 0,5 m-% IFO:lle ja 0,1 m-% MDO:lle. Seospolttoaineen rikkipitoisuus oli alle 0,1 %. Keskiraskaan polttoöljyn nimilyhenteessä oleva numeroliite kertoo kyseisen polttoaineen viskositeetin olevan korkeintaan 180 mm<sup>2</sup>/s 50 °C:n lämpötilassa. Tietoja polttoaineiden ominaisuuksista on luettavissa Niina Kuittisen diplomityöstä (Kuittinen, 2016). Käytetyt moottorin vakiokuormapisteet olivat 25 % ja 75 %. Vuoden 2015 mittausten polttoaineista käytetään jatkossa lyhenteitä HFO, IFO, MDO ja BIO.

## 4.2 Mittausjärjestely

HERE-projekti keskittyy kulkuneuvojen ja moottoreiden päästöjen tutkimukseen. Projektin tarkoitus on tarjota vaihtoehtoisia ja kestävämpiä lähestymistapoja hiukkasmaisten päästöjen rajoittamiseksi terveysvaikutusten ja energiatehokkuuden näkökulmasta. Syksyn 2016 mittauskampanjaa varten keskinopea laivamoottori oli muunneltu myös maa-kaasulla käyväksi rinnakkaispolttoainemoottoriksi. Moottoria ajettiin kahdessa erilaisessa vakiokuormapisteessä, joista korkeampi kuormapiste oli 85 % ja matalampi 40 %. Moottorin käynnin tasaantumiseksi kuormanvaihdon yhteydessä mittauksissa pidettiin noin puolen tunnin tauko. Kampanjassa käytetty mittausmatriisi on esitetty taulukossa 4.2

**Taulukko 4.2** HERE-projektin vuonna 2016 toteutuneen mittauskampanjan suunniteltu mittausmatriisi polttoaineineen ja käytettyine moottorikuormineen.

Mittauskampanjan mittauspäivä	Polttoaine	Kuorma (%)
Kuormien skannaus	NG + matala	Useita
Primääri	NG + matala	85, 40
Ikäännytetty päästö: Läpivirtauskammiot	NG + matala	85, 40
Ikäännytetty päästö: Teflon-kammio	NG + matala	85
Primääri	NG + korkea	85, 40
Ikäännytetty päästö: Läpivirtauskammiot	NG + korkea	85, 40
Ikäännytetty päästö: Teflon-kammio	NG + korkea	85
Primääri	LFO	85, 40
Ikäännytetty päästö: Läpivirtauskammiot	LFO	85, 40
Ikäännytetty päästö: Teflon-kammio	LFO	85
Primääri	MDO	85, 40
Ikäännytetty päästö: Läpivirtauskammiot	MDO	85, 40
Ikäännytetty päästö: Teflon-kammio	MDO	85

Aluksi mittauslaitteisto koottiin VTT:n moottorihalliin. Varsinaiset mittaukset pyrittiin suorittamaan taulukon 4.2 mukaisesti käyttäen kolme peräkkäistä mittauspäivää samaa polttoainetta. Ensimmäinen mittauspäivä koostui TTY:n osalta primäärimittauksista ja toinen päivä ikäännytetystä päästöaerosolista tehdyistä mittauksista sekä korkeammalla että matalammalla kuormalla. Toisena mittauspäivänä mittauksissa käytettiin siis päästön ikäännyttämiseen ja hapettamiseen erilaisia sekundääriaerosolin muodostusta matkivia läpivirtauskammioita, joiden toimintaa kuvataan luvussa 4.3.2 tarkemmin. Kyseisten kahden ensimmäisen mittauspäivän aikana tehtiin kullakin polttoaineella esimerkiksi perusmittauksia, varausmittauksia ja haihtuvuusmittauksia. Haihtuvuusmittauksissa näyte kulki termodenuuderin tai katalyyttisen erottimen läpi. Tämän työn tulososaan on HERE-projektin osalta erilaisista suoritetuista mittauksista valittu vain perusmittaustilanteet ja katalyyttisen erottimen avulla tehdyt mittaukset vakioilämpötilassa. Kolmantena mittaus-

päivänä tehtiin mittauksia pakokaasupäästön ikäännyttämiseen käytettävän TTY:n Teflon-kammion avulla ja moottoria ajettiin vain korkeammassa kuormapisteessä (85 %). Mittaussyklin kolmantena päivänä VTT:n työntekijät suorittivat iltapäivisin myös polttoaineen vaihdon. Teflon-kammiolla tehdyt mittaukset on rajattu kokonaisuudessaan tämän diplomityön ulkopuolelle.

Laiterikkojen vuoksi jouduttiin joitakin muutoksia tekemään taulukon 4.2 mittausmatriisin aikatauluihin kampanjan aikana. TTY:n ja Ilmatieteen laitoksen mittausjärjestely näytteenkäsittelymenetelmineen ja mittalaitteineen on esitetty liitteessä A. SEA-EFFECTS BC -projektin mittausjärjestely on katsottavissa puolestaan liitteestä B. SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjassa samaa polttoainetta käytettiin aina kaksi peräkkäistä mittauspäivää, joista ensimmäisenä mittauspäivänä suoritettiin erilaisia mittauksia primääripäästölle ja toisena ikäännytettylle päästölle kahdella erilaisella moottori-kuormalla. Molemmissa mittauskampanjoissa mittalaitteet pyrittiin sijoittamaan moottorihalliin mahdollisimman järkevästi lähelle näytteenottopaikkaa näytelinjojen pituuksien ja täten myös näytehäviöiden minimoimiseksi. Näytelinjat olivat joko kuparia, terästä tai sähköä johtavaa Tygon-letkua.

Vuoden 2016 mittauskampanjassa primäärimittauspäivinä näyte kulki huokoinen putki -laimentimen (engl. porous tube diluter, PTD) kautta viipymäaikaputkeen, josta se ohjattiin sekundäärilaimentimena toimivalle ejektorille. Ennen sekundäärilaimenninta näytteestä oli mahdollista poistaa haihtuvat yhdisteet ohjaamalla näyte kulkemaan katalyyttisen erottimen kautta. Toisaalta haihtuvien yhdisteiden poistaminen voitiin suorittaa vasta ejektorin jälkeen sijoitetun termodenuuderin avulla. Osa mittalaitteista oli asetettu mittaamaan kuitenkin jo ennen termodenuuderia, jolloin haihtuvien yhdisteiden poistumista ei voitu tutkia kyseisten mittalaitteiden avulla (liite A). Mittauspäivinä, jolloin mitattiin läpivirtauskammion avulla ikäännytettyä päästöaerosolia, näytevirtaus laimennettiin kahdesta laimennussuhteeltaan erilaisesta ejektorilaimentimesta koostuvan tuplaejektorilaimentimen avulla. Mittauspäivinä, joina näyte kulki TTY:n Teflon-kammion läpi, käytettiin näytteen reaaliaikaiseen monitoroimiseen kammion jälkeen moottoripakokaasun hiukkaskokoluokittelijaa (engl. Engine Exhaust Particle Sizer, EEPS). Laimennussuhde määritettiin kaikille mittalaitteille CO<sub>2</sub>-mittauksesta. Näytteenkäsittelyyn liittyvät toiminnot ja mittalaitteiden toiminta on kuvattu perusteellisemmin kappaleissa 4.3 ja 4.4.

### 4.3 Näytteen käsittely

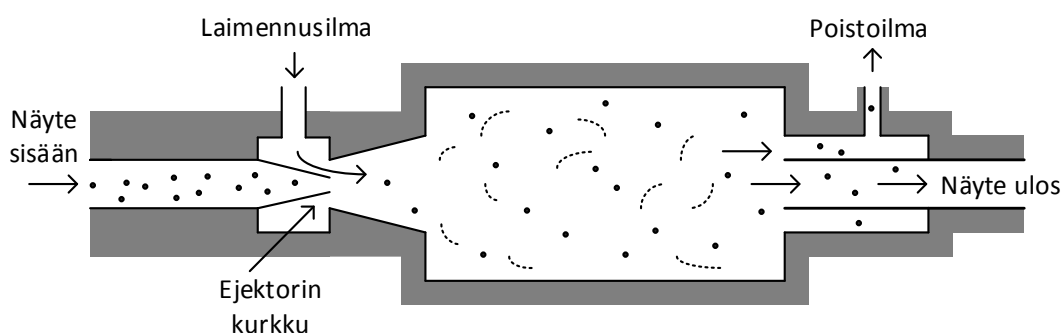
Monet mittalaitteet kykenevät mittaamaan vain melko alhaisia pitoisuuksia, jolloin pakokaasukanavasta tulevaa raakapakokaasua on laimennettava kullekin mittalaitteille sopivaksi. Laimentamisen jälkeen näytteestä oli mahdollista poistaa haihtuvat yhdisteet kahden erilaisen menetelmän avulla, jotka esitellään tarkemmin alaluvussa 4.3.3. Mittauskampanjan tarkoitus oli primääripäästön lisäksi tutkia myös ikäännytetyn päästöaerosolin muodostumista, jolloin kyseisinä mittauspäivinä käytettiin hyväksi erilaisia ilmakehän

aerosolimuodostusta jäljitteleviä läpivirtauskammioita päästöaerosolin ikäännyttämiseksi.

### 4.3.1 Näytteenotto ja vaihtoehtoiset laimennusmenetelmät

Vuoden 2016 mittauskampanjassa käytettiin erilaisten mittauspäivien ja erilaista laimennussuhdetta vaativien mittalaitteiden vuoksi erilaisia pakokaasun laimennusmenetelmiä. Muodostuneen pakokaasun näytteenotto mittalaitteille tapahtui moottorin pakokaasukanavasta turboahtimen jälkeen. Mittalaitteista osa mittasi myös laimentamatonta raakapakokaasua. Oikeanlainen ja onnistunut näytteenotto ja laimennus ovat tärkeitä, koska se vaikuttaa saataviin tuloksiin eli esimerkiksi hiukkasten muodostumiseen ja hiukkaskokojakaumaan. Primäärimittauspäivinä mittalaitteet käyttivät primäärilaimentimenaan huokoinen putki -laimenninta (engl. porous tube diluter, PTD) ja mittauspäivinä, jolloin käytettiin päästön ikäännyttämiseen läpivirtauskammioita, primäärilaimentimena käytettiin tuplaejektorilaimenninta. Tuplaejektorilaimennin muodostui kahdesta peräkkäisestä ejektorilaimentimesta. Mittauspäivinä, joina käytettiin Teflon-kammiota, primäärilaimentimena toimi pelkästään kuumaejektorilaimennin. Erilaisten primäärilaimentimien lisäksi kaikkina mittauspäivinä käytettiin sekundäärilaimenninta, jonka nimellinen laimennussuhde oli 10. Sekundäärilaimentimena toiminut ejektori oli Dekatin valmistama. Vuoden 2015 mittauskampanjan laimennusjärjestely oli pääosin melko samankaltainen kuin edellä esitetty ja siihen voi tutustua paremmin Niina Kuittisen diplomityön mittausmenetelmät-luvussa (Kuittinen, 2016).

Ejektorilaimennin toimii siten, että sen sisässä olevan ejektorikurkun ohi syötetään suurella nopeudella puhdasta laimennusilmaa, joka virtauksensa vuoksi aiheuttaa alipaineen ejektorin sekoitusosaan. Alipaine imee aerosolinäytteen sekoitusosaan ejektorikurkun läpi, ja näyte laimenee sekoittuessaan laimennusilman kanssa. (Dekati, 2004) Ejektorilaimentimen toimintaa on havainnollistettu kuvassa 4.1.



**Kuva 4.1** Ejektorilaimentimen toimintaperiaate. Piirretty mukaillen lähdettä Dekati (2004).

Huokoinen putki -laimennin koostuu ulkoreunoiltaan huokoisesta materiaalista, jonka läpi laimennusilma kulkeutuu ja tämän jälkeen sekoittuu näytteen joukkoon. Viimeisimmässä mittauskampanjassa huokoiseen putkilaimentimeen syötetty laimennusilma lämmitettiin noin 30 °C:een ja laimentimen laimennussuhde pyrittiin säilyttämään massavirtasäätimien (engl. mass flow controller, MFC) avulla arvossa 12. Huokoinen putki -laimentimen jälkeen näyte ohjattiin viipymäaikaputkeen, jossa aerosolin laimentumiseen ja jäähtymiseen liittyvät prosessit tapahtuvat. Läpivirtauskammioittauspäivinä käytetyn tuplaejektorilaimentimen ensimmäinen ejektori oli kuuma ejektorilaimennin, jonka nimellinen laimennussuhde oli 5 ja laimennusilma pyrittiin pitämään lämpötilassa 300 °C. Kuumaejektorin jälkeisen ejektorilaimentimen nimellinen laimennussuhde oli 8, jolloin tuplaejektorilaimentimen kokonaislaimennussuhde oli noin 40. Laimennussuhteen laskukaavat esitellään tarkemmin luvussa 4.5.1. Läpivirtauskammioittauspäivinä jälkimmäisen ejektorilaimentimen laimennusilmaa kostutettiin. Tehtäessä mittauksia Teflon-kammioilla kuumaejektorilaimentimen nimellinen laimennussuhde oli 5 ja heti kuumaejektorilaimentimen perään oli asennettu lämmitetty linja.

### 4.3.2 Ikäännytetyn päästöaerosolin tuottaminen

Ikäännytetyn päästöaerosolin mittauspäivinä vuoden 2016 mittauskampanjassa oli mahdollista käyttää vaihtoehtoisesti kolmea eri läpivirtauskammioita, jotka kaikki sijaitsivat mittausjärjestelyssä heti tuplaejektorilaimentimen jälkeen (kts. Liite A). Läpivirtauskammioiden pystytään ilmakehään verrattuna moninkertaisten hapetinpitoisuuksien avulla lyhyessä ajassa jäljittelemään ilmakehässä luonnollisesti jopa useita päiviä tai viikkoja kestäviä hapetusprosesseja ikääntyneen päästöaerosolin muodostumiseksi. Kappaleessa 4.2 esitellyn mittaussyklin mukaisesti aina saman polttoaineen kolmantena mittauspäivänä näytteen ikäännyttämiseen käytettiin puolestaan TTY:n Teflon-kammioita. Useiden kuutiometrien kokoisessa Teflon-kammiossa laimennettua näytettä valaistiin lampuilla, jolloin aerosolinäyte altistui samoille hapetusprosesseille, joita ilmakehässä tapahtuu. Teflon-kammiossa hapettimien määrät ovat pienempiä käytettyjen läpivirtauskammioiden pitoisuuksiin nähden, ja täten altistusaika on kammioille useita tunteja läpivirtauskammioiden minuuttien sijaan.

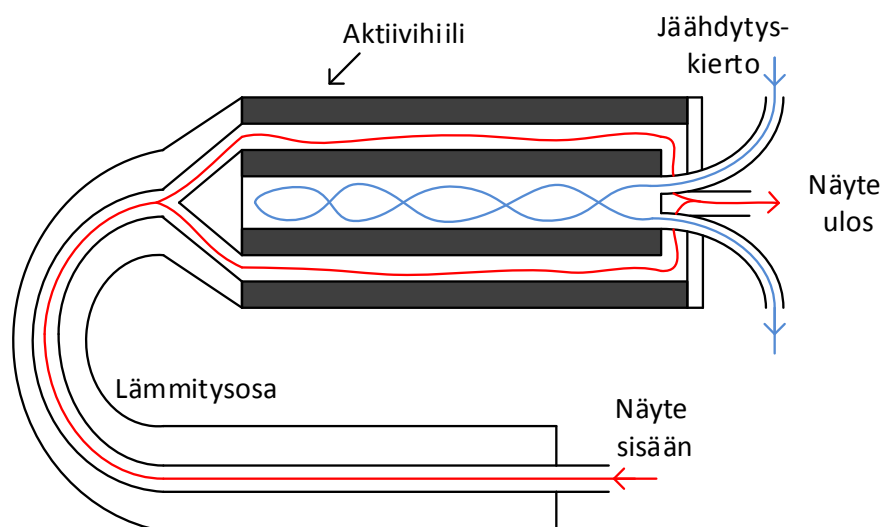
Käytettäessä läpivirtauskammioiden on huolehdittava näytteen riittävästä laimentamisesta, sillä kammioiden hapetusreaktiot eivät voi tapahtua, mikäli näytteen NO<sub>x</sub>-pitoisuus on liian suuri. Tämän vuoksi läpivirtauskammioittauksissa käytettiin edellisessä kappaleessa esiteltyä tuplaejektorilaimenninta ennen näytteen ohjaamista valitulle läpivirtauskammioille. Muodostuvan sekundäärisen aerosolimassan määrä riippuu hapettimien pitoisuuksista ja näytteen altistusajasta hapettimille. Kang et al. (2007) määrittelivät potentiaalisen aerosolimassan (engl. Potential Aerosol Mass, PAM) käsittämään maksimihiukkasmassan, joka prekursorikaasujen hapettuessa saadaan aikaiseksi. PAM-kammion kaltaisissa läpivirtauskammioiden kammion sisällä tuotetaan jatkuvasti hydroksyyli- ja aldehydi- otsonin ja veden fotolyysistä ultraviolettivalon avulla hyödyntäen. Otsoni tuotetaan joko

kammion sisäpuolella tai syötetään kammioon sen ulkopuolelta, kuten hapetettava näyte ja kostutettu ilma. Muuttamalla kammion suhteellista kosteutta ja ultraviolettilamppujen jännitettä voidaan säädellä näytteen valokemiallista ikää.

Syksyn 2016 mittauskampanjassa pääasiallisesti käytössä oli Ilmatieteen laitoksen uudempi PAM-kammio (Aerodyne Research, Inc.). Joinakin mittauspäivinä mittauksia tehtiin myös Ilmatieteen laitoksen vanhemmalla PAM-kammiolla (Pennsylvania State University:n valmistama kammio), jolloin tarkoitus oli vertailla uudemman ja vanhemman PAM-kammion sekundääriaerosolin muodostuskykyä. Kahden PAM-kammion lisäksi muutamia mittauksia suoritettiin käyttäen TTY:n aerosolilaboratoriossa rakennettua laminaarista TSAR-läpivirtausreaktoria (engl. TUT Secondary Aerosol Reactor, TSAR) (Simonen, 2015). Tässä diplomityössä keskitytään vuoden 2016 mittauskampanjan osalta uudemman PAM-kammion läpi tehtyihin mittauksiin. Käytetty PAM-kammion ultraviolettilamppujen jännite oli välillä 1,7–6,5 V. Syksyn 2015 mittauskampanjassa käytettiin pääosin Ilmatieteen laitoksen vanhempaa PAM-kammiota sekä joinakin mittauspäivinä myös TSAR-läpivirtausreaktoria. Vanhemman PAM-kammion UV-lamppujen jännite oli suurilta osin 230 V, mutta joitakin mittauksia suoritettiin 190 V:n jännitteellä. Ilmatieteen laitoksen uusi ja vanha PAM-kammio ovat periaatteellisesti yhtenevät ja niiden kummankin pitäisi ikäännyttää pakokaasupäästö samalla tavalla.

### 4.3.3 Haihtuvuustutkimukset

Sekä SEA-EFFECTS BC -projektin että HERE-projektin mittauskampanjassa käytettiin pakokaasun haihtuvuuden tutkimiseen kahta menetelmää. Termodenuuderin toimii siten, että aluksi näyte kuumennetaan lämmitysosassa haluttuun lämpötilaan, jolloin haihtuvat ja kohtalaisesti haihtuvat yhdisteet höyrystyvät. Lämmitysosion jälkeen näyte ohjataan kauttaaltaan aktiivihiilellä vuorattuun putkeen, jota kutsutaan kaasuadsorptio-osaksi. (Dekati, 2003) Kuvassa 4.2 on havainnollistettu termodenuuderin toimintaa.



**Kuva 4.2** Termodenuuderin toimintaperiaate. Piirretty mukailen lähdettä Dekati (2003).

Aerosolinäytteestä hiukkaset kulkeutuvat kaasuaSORPTIOPUTKESTA virtauksen mukana ulos ja vain haihtuneet yhdisteet adsorboituvat aktiivihiihen pinnalle, mikä johtuu höyrystyneiden yhdisteiden suuremmasta diffuusionopeudesta hiukkasiin nähden. Ilmavirtaus, joka kulkee näyttekanavan sisäpuolella, jäädyttää näytteen lämpötilan takaisin mittalaitteille sopivaksi. (Dekati, 2003)

Molemmissa mittauskampanjoissa käytettiin aerosolifysiikan laboratoriossa rakennettua termodenuuderia, joka soveltuu erityisesti alle 50 nm hiukkasille näytteen pienen viipymääjan vuoksi (Heikkilä et al., 2009). Tämän termodenuuderin toimintaperiaatetta voidaan pitää kuvan 4.2 Dekatin valmistaman termodenuuderin kaltaisena, mutta näyte kulkee kuitenkin kyseisessä mallissa kaasuaSORPTIO-OSAN KESKELLÄ ja jäädytysvirtaus putken ulkokehällä. Viimeisimmässä mittauskampanjassa termodenuuderia käytettiin lämpötilaramppien tekemiseen, jolloin termodenuuderin lämmitettiin ensin noin 300 °C:n lämpötilaan. Tämän jälkeen termodenuuderin vastuksen lämmitys lopetettiin ja pakokaasunäytteen annettiin virrata jäähtyvän termodenuuderin läpi. Termodenuuderin jäähtyi noin 40 °C:n lämpötilaan. Syksyn 2015 mittauskampanjassa tehtiin samanlaisia lämpötilaramppimittauksia termodenuuderin avulla, mutta lisäksi suoritettiin mittauksia vakioilämpötilassa 265 °C:ssa.

Näyteaerosolin haihtuvuutta voidaan termodenuuderin lisäksi vaihtoehtoisesti tutkia myös katalyyttisellä erottimella (engl. catalytic stripper, CS) eli hapetuskatalyytillä, joka poistaa haihtuvat yhdisteet moottorin pakokaasupäästöstä. Artikkelissa Amanatidis et al. (2013) karakterisoitu katalyyttinen erotin on samankaltainen kuin syksyn 2015 ja 2016 mittauskampanjoissa käytetyt erottimet. Mittauksissa katalyyttistä erotinta käytettiin vakioilämpötilassa 350 °C, mutta sen avulla suoritettiin myös lämpötilaramppeja kasvattaen lämpötila huoneenlämmöstä noin 350 °C:een. Syksyn 2015 mittauskampanjassa katalyyttistä erotinta käytettiin pelkästään vakioilämpötilassa 350 °C.

## 4.4 Mittalaitteet

Seuraavissa alaluvuissa käsitellään syksyn 2016 mittausjärjestelyn mittalaitteita ja niiden toimintaa. Koska mittausjärjestely sisälsi huomattavan määrän mittalaitteita, on tämän diplomityön tulosten kannalta tärkeimmät laitteet valittu esiteltäväksi perusteellisemmin.

### 4.4.1 Kemiallisen koostumuksen määrittäminen AMS:llä

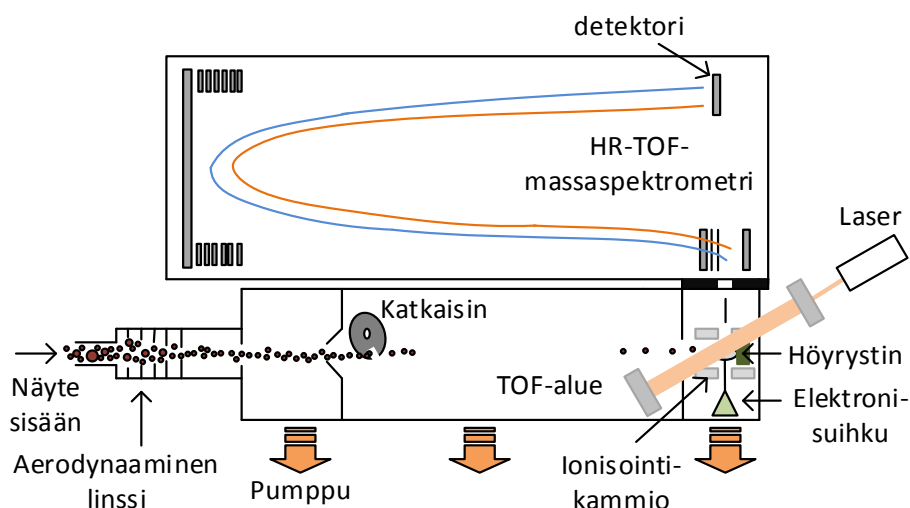
Molemmissa mittauskampanjoissa käytettiin Ilmatieteen laitoksen SP-AMS -mittalaitetta (engl. Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer), jonka on valmistanut ARI (Aerodyne Research, Inc.). SP-AMS on aerosolimassaspektrometri, joka koostuu korkearesoluutioisen lentoaika-aerosolimassaspektrometrin (engl. High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, HR-ToF-AMS) lisäksi laserhöyrystimestä, joka perustuu SP2-mittalaitteen toimintaan (engl. Single Particle Soot Photometer, SP2) (Onasch et al., 2012).



HR-ToF-AMS mittaa reaaliaikaisesti ei-kuumankestävien ja alle mikrometrin kokoisten aerosolihiukkasten kemiallista koostumusta ja hiukkaskokoa (Jimenez et al., 2003).

Aerosolihiukkaset pystytään havainnoimaan aerosolimassaspektrometrin avulla, mikäli hiukkaset saadaan höyrystymään ennen detektointia. Perinteisessä AMS-mittalaitteessa käytetään resistiivisesti kuumennettavaa volframhöyrystintä, jonka avulla aerosolihiukkaset höyrystetään termisesti noin 600 °C:n lämpötilassa ionisointikammiossa. Tämän menetelmän avulla ei kuitenkaan pystytä havainnoimaan 600 °C:n lämpötilassa haihtumattomina pysyviä kuumankestäviä hiukkaskomponentteja, kuten metalleja ja mustaa hiiltä. SP-AMS:ssa hiukkaset voidaan kuitenkin haihduttaa käyttäen volframhöyrystintä tai 1064 nm:n aallonpituudella toimivaa laseria (perustuen SP2-laitteeseen) tai näitä molempia, jolloin myös kuumankestävät komponentit voidaan havainnoida. (Onasch et al., 2012) Kummassakin mittauskampanjassa käytettiin sekä volframhöyrystintä että laseria.

Kuvassa 4.3 on esitetty SP-AMS-mittalaitteen toimintaperiaate. Ensimmäiseksi mittalaitteelle tuleva aerosolinäyte johdetaan aerodynaamisen linssin läpi, jonka jälkeen aerosolihiukkaset jatkavat kulkuaan eteenpäin ohuena hiukkassuihkuna. Vakuumpumppujen avulla pystytään poistamaan suurin osa aerosolin sisältämästä kaasusta. Katkaisimen avulla pilkotaan edellä muodostuneen hiukkassuihkun kulkua, minkä jälkeen ToF-alueella näytteen erikoiset hiukkaset erottuvat toisistaan erilaisen lentoaikansa vuoksi. Seuraavaksi hiukkaset höyrystetään ionifragmenteiksi edellä mainituin menetelmin ionisointikammiossa ja syntyvä höyry ionisoidaan elektronisuihkulla. Lopulta sähkö- ja magneettikenttien avulla toisistaan erotetut ionit havainnoidaan laitteen HR-ToF-massaspektrometriosassa ja ionien massavaraussuhde ( $m/z$ ) pystytään määrittämään hiukkasen lentoajan perusteella. (Onasch et al., 2012) SP-AMS:n avulla pystytään mittaamaan minuutin aikaresoluutiolla hiukkasia kokoalueelta 30 nm–2,5 µm.



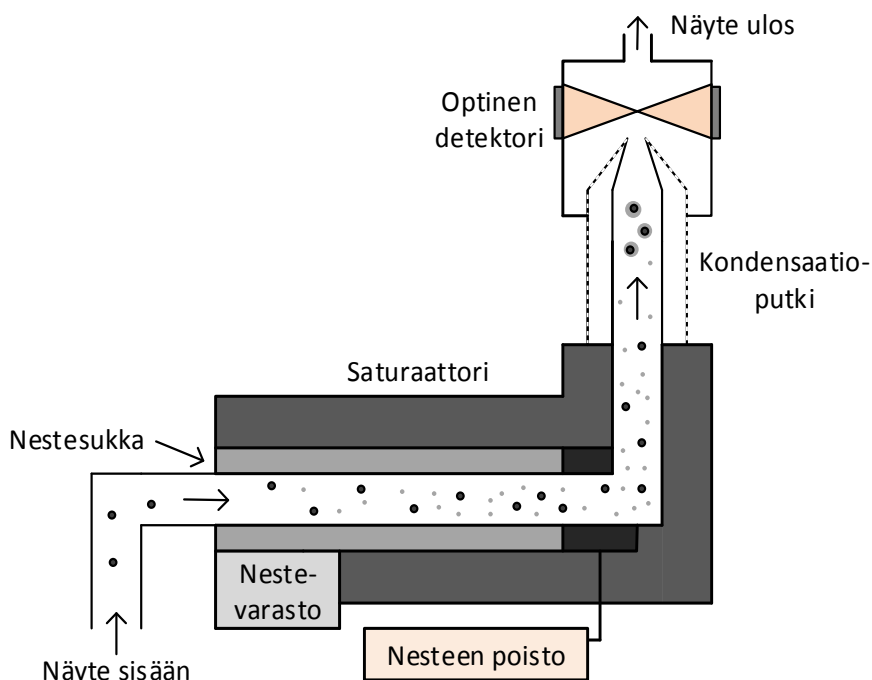
**Kuva 4.3** Toimintaperiaatekuva aerosolimassaspektrometristä. Piirretty mukaillen lähettä Aerodyne Research (2017).

SP-AMS on kehitetty mittaamaan kuumankestävää mustaa hiiltä (engl. refractive black carbon, rBC) sisältävien hiukkasten fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia (Onasch et al., 2012). Mustaa hiiltä sisältäviä hiukkasia muodostuu esimerkiksi fossiilisten polttoainneiden, biomassan ja biopolttoainneiden epätäydellisestä palamisesta (Bond et al., 2004).

#### 4.4.2 Hiukkaspitoisuuden määrittäminen CPC:llä

Kondensaatiohiukkaslaskurilla (engl. Condensation Particle Counter, CPC) pystytään havaitsemaan kondensaatiota hyödyntäen kaasussa olevia hiukkasia, jotka muuten olisivat liian pieniä havaittavaksi optisten menetelmien avulla. Kondensaatiolla kasvatetut hiukkaset saavuttavat kaikki noin 10 µm koon riippumatta hiukkasten alkuperäisestä koosta. Kondensaatiohiukkaslaskurit voivat olla joko kaasun laajenemiseen perustuvia laitteita tai jatkuvaa virtausta mittaavia laskureita. (McMurry, 2000) Vuoden 2016 mittauskampanjassa käytettiin jatkuvaa virtausta mittaavaa TSI:n kondensaatiohiukkaslaskuria malliltaan 3025 CPC, jolla pystytään havainnoimaan hiukkasia kokoväliltä 3 nm–3 µm.

Jatkuvaa virtausta mittaava CPC koostuu kolmesta erilaisesta osasta. Saturaattorissa saavutetaan hiukkasten kasvattamiseen käytetyn nesteen, kuten veden tai butanolin, ylikyllästystila. Kondensaatio-osassa hiukkaset puolestaan kasvavat kondensaation vaikutuksesta ylikylläisessä höyryssä ja lopulta ne havaitaan hiukkasdetektorilla optisesti. (Wilke ja Baron, 1993) Kuvassa 4.4 on esitetty kaaviokuva kondensaatiohiukkaslaskurista.



**Kuva 4.4** Kondensaatiohiukkaslaskurin toimintaperiaate. Piirretty mukaillen lähdettä TSI (2012).

Aluksi aerosoli kulkee siis läpi saturaattorista, jonne kasvatusaine on höyrystetty lämmitämällä. Tämän jälkeen kasvatusainehöyryllä kyllästynyt aerosoli ohjataan kondensaatio-osaan eli putkeen, jonka lämpötila pidetään saturaattoria viileämmässä lämpötilassa seinämiä jäähdyttämällä. Ylikyllästynyt höyry tiivistyy nukleatioytiminä toimivien aerosolihiukkasten päälle, jolloin saavutetaan riittävä kokoluokka optiseen havainnointiin. Ideaalisessa tapauksessa hiukkaset saapuvat detektorille yksitellen, ja hiukkasista sironneiden valopulssien lukumäärä kuvaa hiukkasten lukumääräpitoisuutta. (Hinds, 1999) CPC:n kondensaatio-osassa ylikyllästystila voidaan putken jäähdyttämisen sijaan saada aikaan myös sekoittamalla kylmä ja kuuma virtaus keskenään (Kousaka et al., 1982) tai aerosolin adiabaattisella laajenemisella (Aitken, 1888).

Edellä mainitusti syksyn 2016 mittauskampanjassa TSI:n 3025 CPC:llä mitattiin siis ylikyllästystilasta riippuen tiettyä hiukkaskokoa suurempien hiukkasten kokonaislukumäärää. Kyseisen CPC:n edessä oli tässä mittauskampanjassa kaksi siltalaimenninta, joiden laimennussuhteet olivat noin 10 ja 41 (laimennuskerroin noin 410). Nimellinen näytevirtaus laitteelle oli 1,5 l/min. Tämän lisäksi käytössä osana PSM-, SMPS- ja Nano-SMPS -laitteistoja olivat mallit Airmodus A20 CPC, TSI 3775 CPC ja TSI 3776 UCPC (engl. Ultrafine Condensation Particle Counter). UCPC soveltuu hyvin erittäin pienten hiukkasten laskemiseen. Kaikki CPC:t käyttävät kasvatusaineenaan butanolia. Syksyn 2015 mittauskampanjassa käytettiin täsmälleen samoja edellä mainittuja CPC-malleja, mutta hie- man eri tavalla erilaisten laitteistojen osana (Kuittinen, 2016).

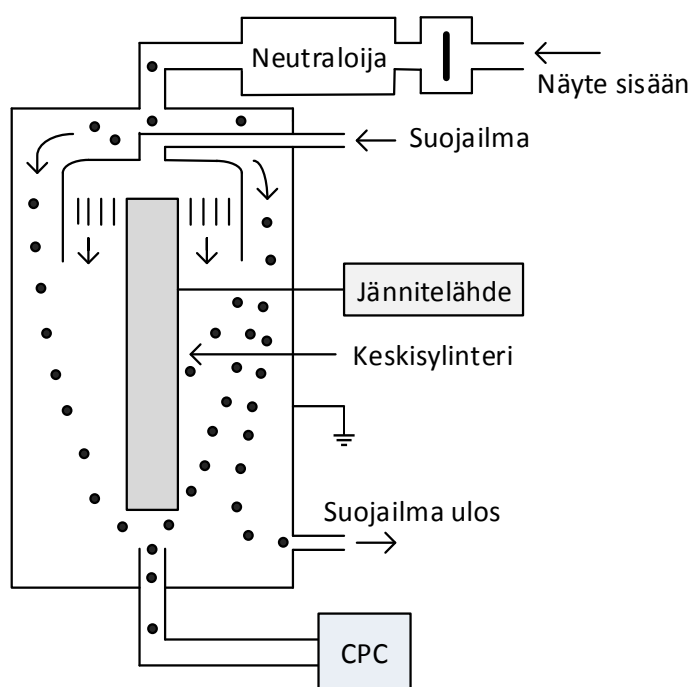
#### 4.4.3 Hiukkaskokojakauman määrittäminen SMPS:llä

Aerosolin hiukkaskokojakauma voidaan mitata pyyhkäisevällä liikkuvuuskokoluokittelijalla (engl. Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS), joka koostuu differentiaalisesta liikkuvuusanalyysaattorista (engl. Differential Mobility Analyzer, DMA) ja CPC:stä (Wang ja Flagan, 1990). DMA luokittelee sähköisen liikkuvuuden perusteella varattuja hiukkasia (Knutson ja Whitby, 1975).

DMA koostuu kahdesta samankeskeisestä sylinteristä, joiden välille on muodostettu sähkökenttä. Sisemmän tangon jännitettä voidaan säätää 20–10 000 V:n välillä. Ulompi sylinteri on maadoitettu. Pyyhkäisevässä liikkuvuuskokoluokittelijassa hiukkaset kuljete- taan aluksi DMA:lle, jonka sisään ne pääsevät kulkeutumaan ulomman sylinterin ylä- osassa olevasta aukosta. Tämän jälkeen näyteaerosolista poistetaan yli 10 µm suuremmat hiukkaset impaktorin avulla. Seuraavaksi aerosolihiukkaset varataan neutraloijan avulla siten, että niiden jakauma noudattaa Boltzmannin tasapainovarausjakaumaa. Neutraloija on sylinterimäinen kappale, ja se sisältää radioaktiivisen lähteen. Varatut hiukkaset kul- keutuvat edelleen eteenpäin DMA:ssa ja yhtyvät sekoittumatta suojailmavirtaukseen. Sy- linterien välisen jännitteen aikaansaama radiaalisuuntainen sähkökenttä ja akselinsuun- tainen suojailmavirtaus liikuttavat varattuja hiukkasia kohti sisempää sylinteriä ja vain halutun sähköisen liikkuvuuskoon hiukkaset kulkeutuvat DMA:n alaosassa olevasta raosta läpi. Pienemmän sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset päätyvät ohi alaosan

raosta ja ajautuvat lopulta poistovirtauksen mukana ulos laitteesta. Suuremman sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset puolestaan törmäävät sisäsylinterin seinämään jo ennen alaosan raon saavuttamista. (Hinds, 1999)

DMA:sta ulostuleva näyteaerosoli on lähes monodispersiivinen, ja lähes kaikki hiukkaset ovat yhdesti varattuja. Monivarautuneille hiukkasille on mahdollista tehdä tarvittavia korjauksia, koska hiukkasten varausjakauma ennen DMA:ta tunnetaan. Kun DMA:n alaosan raosta läpi kulkeutunut aerosoli johdetaan CPC:lle, saadaan selville tietyn liikkuvuuskoon omaavien hiukkasten lukumäärä. Valittu sähköinen liikkuvuuskoko riippuu sekä suoja- ja näyteilmavirtauksen suuruuksista, että sisäsylinterin jännitteestä. Vaihtelemalla liukuvasti DMA:n sisäsylinterin jännitettä saadaan mitattua kokonainen hiukkaskokojakauma liikkuvuuskoon perusteella. (Hinds, 1999) Kuvassa 4.5 on havainnollistettu DMA:n toimintaperiaatetta.



**Kuva 4.5** Differentiaalisen liikkuvuusanalysoijan toimintaperiaate. Piirretty mukailen lähdettä Hinds (1999).

Syksyn 2016 mittauskampanjassa käytettiin kahta pyyhkäisevää liikkuvuuskokoluokitteijaa, joita kutsutaan tässä työssä nimillä SMPS ja Nano-SMPS. SMPS:n muodostaneet CPC ja DMA olivat TSI:n 3775 CPC ja TSI:n Electrostatic Classifier 3071A DMA. SMPS:n suojailmavirtaus oli 6 l/min ja näytevirtaus 0,6 l/min. Nano-SMPS:n puolestaan muodostivat TSI:n 3776 UCPC ja TSI:n Nano-DMA 3085. Nano-SMPS:n suojailmavirtaus oli 15 l/min ja näytevirtaus 1,5 l/min. Nano-SMPS:llä pystyttiin täten mittaamaan hiukkasia kokoalueelta 2–60 nm ja SMPS:llä kokoalueelta 9,7–422 nm. Molemmat SMPS:t sisälsivät krypton-85-neutraloijan. SMPS:n edessä käytettiin esikatkaisuimpaktoria, mutta Nano-SMPS:n edessä ei käytetty. SMPS:n edessä oli mahdollisuus käyttää

sähkösuodatinta (engl. electrostatic precipitator, ESP) ja Nano-SMPS:n edessä neutraloijan ohittajaa, jolloin voitiin suorittaa varausmittauksia näytteelle. Varausmittauksia ei kuitenkaan käsitellä tarkemmin tässä työssä. Syksyn 2015 mittauskampanjassa käytössä oli samat kaksi liikkuvuuskokoluokittelijaa samoilla näyte- ja suojailmavirtauksilla.

#### 4.4.4 Muut mittaukset

Reaaliaikainen hiukkaskokojakauma saadaan mitattua aerodynaamisen koon funktiona sähköisen alipaineimpaktorin (engl. Electrical Low Pressure Impactor, ELPI) avulla. Aluksi aerosolihiukkaset varataan unipolaarisen koronavaraajan avulla, jonka jälkeen hiukkaset kulkeutuvat alipaineimpaktoriin, joka koostuu useista päällekkäin asetetuista impaktoreista. Tällaista useista impaktoriasteista koostuvaa impaktoria kutsutaan myös kaskadi-impaktoriksi. Impaktoreille voidaan määrittää leikkausraja ( $d_{50}$ ) eli hiukkaskoko, jolla kyseisen impaktorin keräystehokkuus on 50 %. Leikkausrajasta riippuen kunkin impaktioasteen oletetaan keräävän halkaisijaltaan leikkausrajaa suuremmat hiukkaset. Kaskadi-impaktorissa ylimpänä olevan impaktoriasteen leikkausraja on suurin pienentyen alaspäin mentäessä kullakin asteella. (Keskinen et al., 1992)

Impaktorissa näyteaerosoli kuljetetaan pienen suuttimen lävitse, jonka jälkeen näyte kohtaa impaktiolevyn. Impaktiolevy on virtausta vastaan kohtisuorassa, joten tiettyä aerodynaamista kokoa suuremmat hiukkaset eivät kykene inertiansa vuoksi ohittamaan levyä virtauksen mukana, vaan törmäävät ja keräytyvät impaktiolevyyn. Tiettyä aerodynaamista rajakokoa pienemmät aerosolihiukkaset pystyvät seuraamaan virtausta ja kulkeutuvat kaskadi-impaktorissa seuraavalle impaktioasteelle, jossa ne joko törmäävät impaktiolevyyn tai ohittavat sen riippuen hiukkasen koosta ja impaktorin leikkausrajasta. Täten aerodynaamisesti erilaisiin kokoluokkiin kuuluvat aerosolihiukkaset saadaan eroteltua toisistaan peräkkäisille impaktoriasteille. Aerosoli virtaa ylhäältä alaspäin kaskadi-impaktorin läpi, joten suurimmat hiukkaset kerääntyvät ylimmille asteille ja pienimmät alimmille. (Hinds, 1999) Kultakin toisistaan eristetyltä keräysasteelta pystytään mittaamaan monikanavaelektrometrin avulla hiukkasten eri asteille kuljettamien varausten aiheuttamat sähkövirtasignaalit, joiden avulla lopulta saadaan laskettua hiukkaslukumäärä eri asteilla (Keskinen et al., 1992).

Vuoden 2016 mittauskampanjassa käytettiin sekä normaalia ELPI:ä (ELPI Classic) että HRLPI:ä (engl. High Resolution Low Pressure Impactor, HRLPI). ELPI:ssä oli käytössä suodatinaste ja lisäaste, jolloin se koostui kokonaisuudessaan 12 impaktoriasteesta sekä suodatinasteesta. Ylin impaktoriaste kerää noin yli 10  $\mu\text{m}$  hiukkaset näytteestä ja seuraavat 11 impaktoriastetta hiukkasia suunnilleen kokoväliltä 16  $\mu\text{m}$ –4  $\mu\text{m}$ . Alimpana oleva suodatinaste kerää noin kooltaan 7–16  $\mu\text{m}$  olevat hiukkaset. HRLPI puolestaan koostui hiukkasia kokoväliltä 7,7–142  $\mu\text{m}$  keräävästä 10 impaktoriasteesta sekä suodatinasteesta.

Hiukkaskoon kasvattajan eli PSM:n (engl. Particle Size Magnifier) avulla voidaan kasvattaa pieniä 1 nm:n kokoisia hiukkasia noin 90 nm:n kokoisiksi, jonka jälkeen ne pystytään laskemaan CPC:n avulla. PSM toiminta perustuu viilennetyn näytevirtauksen ja saturaattorissa kasvatusaineella kyllästetyn lämmitetyn ilmavirtauksen sekoittamiseen keskenään turbulentisti. Syntyneen kasvatusaineen ylikyllästystilan vuoksi alkuperäisten aerosolihiukkasten koko alkaa kasvaa kasvatusaineen tiivistyessä hiukkasten päälle. Koska aerosolinäytevirtaus pidetään usein vakiona, voidaan kasvatettavien hiukkasten koon määräävää virtauksen sekoitussuhdetta muuttaa ainoastaan saturaattorivirtauksen avulla. Skannaamalla saturaattorivirtausta välillä 0,1–1 lpm saadaan selville hiukkasten liikkuvuuskokojakauma. (Vanhanen et al., 2011)

Syksyn 2016 mittauskampanjassa PSM:n muodostivat Airmoduksen A10 Particle Size Magnifier ja Airmoduksen A20 CPC. PSM sijaitsi samassa näytehaarassa normaalin CPC:n kanssa eli myös sille tulevaa näytettä laimennettiin laimennuskertoimella 410. Näytevirtaus PSM:n läpi oli 2,5 lpm ja A20 CPC:n läpi 1 lpm. Mitä suuremmaksi saturaattorivirtaus säädettiin, sitä pienempiä hiukkasia pystyttiin kasvattamaan PSM:ssä. PSM mittaa hiukkasten liikkuvuuskokoa.

Loput vuoden 2016 mittauskampanjassa mukana olleet mittalaitteet tyydytään seuraavaksi vain lyhyesti mainitsemaan, eikä niiden toimintaperiaatteita selitetä tarkemmin tässä työssä. ELPI:n lisäksi reaaliaikaista hiukkaskokojakaumaa voidaan mitata moottoripakokaasun hiukkaskokoluokittelijan (EEPS) avulla. EEPS on hiukkasluokittelija, jonka toiminta perustuu sähköiseen liikkuvuuskokoon ja sen avulla voidaan mitata hiukkasia 5,6–560 nm:n kokovälillä. (TSI, 2006) Muutamana primäärimittauspäivänä tehtiin mittauksia kauko-ohjattavan drone-lennokin avulla. Drone-lennokkia pyrittiin lennättämään moottorihallista ulkoilmaan johdetun pakokaasun pluumissa. Lennokkiin oli asennettu kiinni Partector-hiukkasanturi (Naneos). Partectorin lisäksi mittauksissa käytettiin DiSCmini (Testo) hiukkasanturia, joka oli asennettu mittauslinjaan. Partector ja DiSCmini mittaavat hiukkasten keuhkodespositiivaa pinta-alaa. Molemmat mittalaitteet ovat reaaliaikaisia ja kooltaan sekä pieniä että kevyitä, joten niiden avulla voidaan mitata esimerkiksi ihmisten henkilökohtaista altistumista päästöille.

Osana mittausjärjestelyä oli myös nefelometri ja etalometri, jotka ovat Ilmatieteen laitoksen mittalaitteita. Muutamina päivinä mittauksia tehtiin Pegasorin hiukkassensorilla eli PPS-M:llä (engl. Pegasor Particle Sensor M), jonka toiminta perustuu näytehiukkasten varaamiseen ja sen jälkeen niiden mittaamiseen. Lisäksi primääri- ja läpivirtauskammiomittauspäivinä sekä katalyyttisen erottimen lävitse että ohi kulkeneesta pakokaasunäytteestä tehtiin keräyksiä TEM-grideille, jotka tutkittiin myöhemmin läpäisyelektronimikroskoopilla (engl. transmission electron microscopy, TEM).

#### 4.4.5 Kaasujen mittaaminen

Mittauskampanjassa erityisesti hiilidioksidipitoisuuksien mittaaminen oli tärkeää, jotta laimennussuhteet pystyttiin määrittämään kullekin mittalaitteelle. Pakokaasunäytteen hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen käytettiin Sick Maihak -merkkistä SIDOR-moni-kaasuanalysointilaitetta, joka kalibroitiin ennen HERE-mittauskampanjaa. Näyte suodatetaan ja kuivatetaan ennen kaasuanalysointilaitetta pumppusalkun avulla. Laite mittaa jatkuvasti hiilidioksidipitoisuutta kahden infrapuna-anturin avulla. Toinen anturi mittaa hiilidioksidipitoisuutta tarkasti noin 6000 ppm asti. Toisen infrapuna-anturin mittausalue puolestaan ulottuu edellä mainitun anturin ylärajasta noin 15 %:iin asti. Kaasuanalysointilaitteen toiminta perustuu NDIR-menetelmään (engl. non-dispersive infrared). (Maihak, 2006)

HERE-projektin mittauskampanjan mittausjärjestely sisälsi useita erilaisia laimentimia, joten hiilidioksidipitoisuutta piti määrittää useasta eri kohdasta mittausjärjestelyä mitauspaikkaa vaihdellen. Hiilidioksidipitoisuutta mitattiin ennen ja jälkeen sekundäärilaimentimena toiminutta ejektorilaimenninta. Läpivirtauskammioittain hiilidioksidipitoisuutta määritettiin myös tuplaejektorilaimentimen muodostavien kahden erillisen ejektorin välistä. Lisäksi jokaisena mittauspäivänä mitattiin laimennukseen käytetävän paineilman hiilidioksidipitoisuutta vähintään muutaman kerran. VTT määrittäi raakapakokaasun hiilidioksidipitoisuuden omalla Horiba-mittalaitteellaan, joka käyttää mittaamiseen NDIR-menetelmää.

Hiilidioksidin lisäksi VTT mittasi pakokaasunäytteestä myös muiden kaasujen pitoisuuksia, joita olivat muun muassa hiilivedyt (engl. total hydrocarbons, THC), typen oksidit ( $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$ ) ja hiilimonoksidi ( $\text{CO}$ ). Hiilivedyt mitattiin kuivasta kaasunäytteestä kaasukromatografilla ja typen oksidit kemiluminesenssitetektorilla (engl. chemiluminescence detector, CLD). Hiilimonoksidi mitattiin käyttäen NDIR-menetelmää.

### 4.5 Tulosten käsittely

Tässä diplomityössä käsitellään tuloksia kahdesta edellä mainitusta mittauskampanjasta sekä primäärimittauspäivien että PAM-kammion avulla ikäännytetyn päästöaerosolin mittauspäivien osalta. Tuloksia esitetään vain valikoidusti, sillä erilaisia tutkimuskysymyksiä ja mittauspisteitä oli molemmissa kampanjoissa useita. Tulosten käsittely on rajattu koskemaan laitteita Nano-SMPS, SMPS ja SP-AMS. Tulosten analysoinnissa keskitytään erityisesti hiukkasten koostumuksen ja haihtuvuuden tutkimiseen, mutta myös hiukkasten kokoalue ja lukumääräpitoisuudet tulevat määritellyiksi.

Nano-SMPS:n ja SMPS:n mitaamat hiukkaskokojakaumat yhdistettiin datankäsittelyssä yhdeksi yhtenäiseksi kokojakaumaksi käyttäen leikkauskohtana liukuvasti kokoaluetta 30–50 nm molempien mittauskampanjoiden osalta. Jakaumien yhdistäminen tehtiin siten, että kokojakaumaa välillä 30–50 nm painotettiin pienemmillä hiukkaskoilla enemmän Nano-SMPS:n ja suuremmilla hiukkaskoilla SMPS:n mitaaman jakauman mukaan.

Nano-SMPS:n ja SMPS:n tai vastaavasti näiden kahden laitteen yhdistetystä kokoja-kaumasta voidaan määrittää laskennallisesti myös hiukkasten kokonaistilavuus tai kokonaismassa. Hiukkasten oletetaan tällöin olevan pyöreitä, ja hiukkasten kokonaismassa lasketaan kertomalla tilavuus oletetulla hiukkasten tiheydellä. Seuraavissa alaluvuissa esitellään muut vuoden 2016 mittaustuloksiin tehdyt korjaukset ja laskentamenetelmät, joita on käytetty tulosten analysoinnissa. Korjaukset ja laskenta ovat tehty samankaltaisesti myös vuoden 2015 mittaustuloksiin.

#### 4.5.1 Laimennuskertoimen määrittäminen

CO<sub>2</sub>-pitoisuutta määritettiin HERE-projektin mittauskampanjassa useasta eri mittapistestä mittausjärjestelyssä, laimennusilmana käytetystä paineilmasta ja raakapakokaasusta. Laimennuskertoimet määritettiin primäärimittauspäivinä primääri- ja sekundäärilaimennukselle kaavoilla 4.1 ja 4.2. Kokonaislaimennus saadaan joko kertomalla kaavat 4.1 ja 4.2 keskenään tai suoraan kaavalla 4.3.

$$DR_{prim} = \frac{C_{CO_2,raaka} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,prim} - C_{CO_2,tausta}} \quad (4.1)$$

$$DR_{sek} = \frac{C_{CO_2,prim} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,sek} - C_{CO_2,tausta}} \quad (4.2)$$

$$DR_{tot} = \frac{C_{CO_2,raaka} - C_{CO_2,tausta}}{C_{CO_2,sek} - C_{CO_2,tausta}}, \quad (4.3)$$

jossa  $C_{CO_2,raaka}$ ,  $C_{CO_2,tausta}$ ,  $C_{CO_2,prim}$  ja  $C_{CO_2,sek}$  ovat CO<sub>2</sub>-pitoisuuksia (ppm) raakapakokaasussa, laimennusilmassa sekä primääri- ja sekundäärilaimentimen jälkeen.

Läpivirtauskammiomitaukspäivinä primäärilaimentimena käytettiin tuplaejektorilaimenninta, joka koostui kahdesta ejektorilaimentimesta. Koska ensimmäisenä olleelle kuumaejektorille syötettiin muutamina mittauspäivinä laimennusilmana typpeä ja muille ejektorilaimentimille paineilmaa, ei laimennussuhdetta voi läpivirtauskammiomitaukspäivinä määrittää lyhyesti suoraan kaavan 4.3 avulla. Laimennussuhteet määritetään tämän vuoksi erikseen kunkin erillisen ejektorilaimentimen yli ja nämä kerrotaan lopuksi keskenään kokonaislaimennussuhteen määrittämiseksi. Jotta voidaan tarkastella testimootto-  
rin todellisia päästöjä, kaikkien hiukkasmittalaitteiden tulokset kerrottiin käytetyllä kokonaislaimennussuhteella. Kokonaislaimennussuhde on laskettu hyvin samankaltaisesti vuoden 2015 mittauskampanjassa määrittäen CO<sub>2</sub>-pitoisuutta eri kohdista mittausjärjestelyä sekä raakapakokaasusta ja paineilmasta.

#### 4.5.2 Hiukcashäviöt

Mittausjärjestelyt pyritään yleisesti suunnittelemaan siten, että kaikki mittalaitteet olisivat sijoitettuna mahdollisimman lähelle näytteenottoa paikkaa. Täten näytelinjat mittalaitteille



olisivat mahdollisimman lyhyet putkien ja letkujen seinämille tapahtuvien hiukkashäviöiden minimoimiseksi. Vaikka aerosolinäytettä pyritäänkin mittaamaan muuntumattomana heti laimennusprosessin jälkeen, tapahtuu näytteen kuljetuksessa ei-haluttuja hiukkashäviöitä esimerkiksi näytelinjojen sisäpinnoille ja erilaisiin laimentimiin. Aerosolihiukkaset voivat depositioitua näytelinjojen seinämiin esimerkiksi Brownin diffuusion, gravitaatioasettumisen, turbulenttisen virtauksen tai näytelinjassa olevan mutkan vuoksi (Brockmann, 2011). Näytelinjoissa tapahtuvia häviöitä ei ole korjattu kummankaan mittauskampanjan osalta tämän diplomityön mittaustuloksissa, vaan häviöt näytelinjoissa on oletettu riittävän pieniksi tulosten analysoinnin kannalta.

Näytelinjojen lisäksi myös termodenuuderissa ja katalyyttisessä erottimessa tapahtuu hiukkashäviöitä. Näiden hiukkashäviöiden määrittämiseksi termodenuuderille ja katalyyttiselle erottimelle on määritetty testihiukkasten avulla omat läpäisykäyrät mittaamalla erikoisten hiukkasten lukumäärää ennen kumpaakin laitetta ja niiden jälkeen. Tässä työssä Nano-SMPS:n ja SMPS:n mittaustuloksiin on korjattu laitteen läpäisykäyrää vastaavat häviöt, mikäli näyte kulki termodenuuderin tai katalyyttisen erottimen läpi mittauspisteessä.

### 4.5.3 Aerosolimassaspektrometrin datankäsittely

Mittauskampanjoiden AMS-data on analysoitu käyttäen Igor Pro 6 -ohjelmistoa, jossa on Igor-ohjelmistoon saatava lisäosapaketti. Igor-ohjelmisto on kehitetty tieteellistä laskentaa varten. Lisäosapaketti sisältää data-analyysipaketin AMS-dataa varten eli käytännössä lisäohjelmistot nimeltään SQUIRREL ja PIKA. Igor-ohjelmistosta käytettiin versiota 6.37 ja lisäosasta puolestaan aina viimeisintä saatavilla olevaa julkaistua versiota.

Igor-ohjelmiston ja lisäosan avulla pystytään AMS:n raakadatasta tekemään muun muassa diagnostiikka kuvaajia, massaspektrejä ja kokojakaumakuvaajia. Lisäksi mitatulle raakadatalle suoritetaan erilaisia korjauksia ja siitä lasketaan tarkoin määritetyt massapitoisuudet yhdisteille.

Datankäsittely perustuu fragmentaatiotaulukon käyttöön. Tämän taulukon tarkoituksena on ensisijaisesti linkittää kemialliset yhdisteet toistensa kesken ja jakaa aerosolimassaspektrometrin tuottama signaali näyteaerosolissa olevien erilaisten kemiallisten yhdisteiden suhteen. Fragmentaatiotaulukon avulla pystytään puolestaan muodostamaan muunnosmatriiseja, joiden avulla saadaan laskettua massapitoisuudet. (Allan et al., 2004) Aerosolimassaspektrometrin mittaustulokset on korjattu käytetyllä kokonaislaimennussuhteella luvun 5 tuloksiin.

## 5. TULOSTEN TARKASTELU

Tässä luvussa esitellään mittaustuloksia kahden eri projektin mittauskampanjasta (SEA-EFFECTS BC -projekti ja HERE-projekti), joissa molemmissa tutkittiin neljää erilaista polttoainetta. Tarkoituksena on aluksi arvioida yleisesti hiukkasten ominaisuuksia, kuten hiukkaskokoa ja niiden lukumäärää. Pääosin tulosten tarkastelussa kuitenkin keskitytään käsittelemään hiukkasten kemiallista koostumusta ja haihtuvuutta. Luvun lopussa arvioidaan mahdollisia mittaustuloksiin vaikuttavia virhelähteitä laadullisella tasolla.

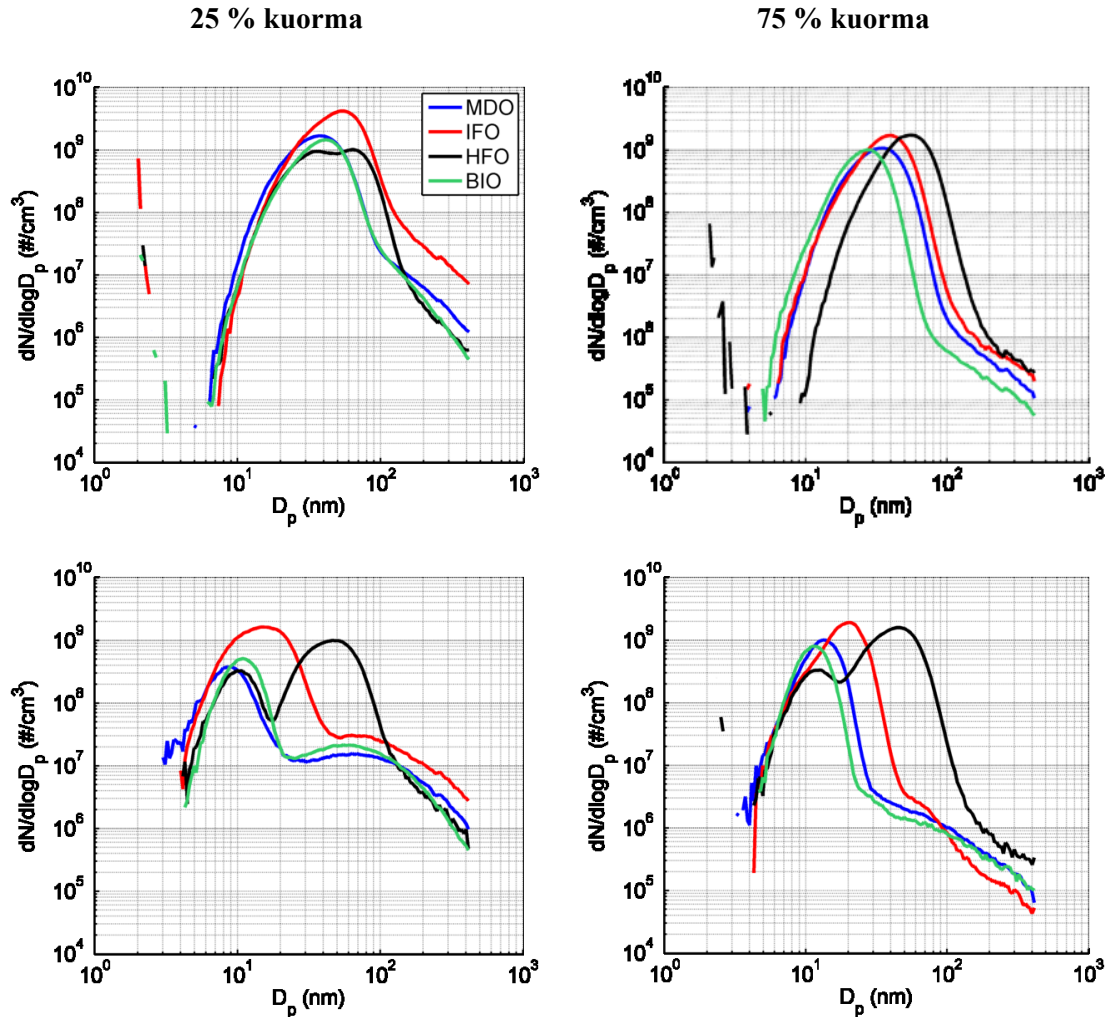
Tulosten käsittelyssä huomioidaan sekä primääriaerosoli että ikäännytetty päästöaerosoli. Primääriaerosolia ei ole tulosten käsittelyssä erotettu sekundääriaerosolista, joten tässä työssä ikäännytetystä päästöaerosolista puhuttaessa tarkoitetaan primääri- ja sekundääriaerosolin yhdistelmää eli mittausta PAM-kammion jälkeen. Kaikki esitetyt mittalaitteiden mittaustulokset on korjattu käytetyllä laimennussuhteella, jotta voidaan arvioida moottorien todellisia päästöjä. Nano-SMPS:n ja SMPS:n hiukkaskokojakaumat on yhdistetty yhdeksi yhtenäiseksi kokojakaumaksi liukuvasti 30–50 nm:n hiukkaskokoalueen kohdalta molempien mittauskampanjoiden tulosten osalta. Kaikki tässä luvussa esitettävät hiukkaskokojakaumat ovat mitattu käyttäen SMPS-mittalaitetta.

### 5.1 Primääripäästön hiukkaskokojakaumat

Kummassakin mittauskampanjassa hiukkaskokojakaumat mitattiin kaikille neljälle polttoaineelle käyttäen kahta erilaista kuormaa. SEA-EFFECTS BC -projektin vuoden 2015 mittauskampanjassa käytettiin testimootorina dieselkäyttöistä laivamoottoria ja käytetyt vakiokuormapisteet olivat 25 % ja 75 %. Vuonna 2016 toteutetussa HERE-projektin mittauskampanjassa kyseinen moottori oli muunneltu rinnakkaispolttoainemoottoriksi eli DF-moottoriksi. Käytetyt kuormapisteet olivat 40 % ja 85 %. Tulosten käsittelyssä kaksi eri mittauskampanjaa ja moottoria erotetaan toisistaan puhuen erikseen dieselmoottorista ja DF-moottorista, jonka polttoaineena voidaan käyttää nestemäisten polttoaineiden lisäksi myös maakaasua.

Ensimmäisen mittauskampanjan dieselmoottorille mitatut primääripäästön hiukkaskokojakaumat ovat esitetty kuvassa 5.1. Kuva 5.1 on nelikenttäkuva, jonka yläosan kaksi kuvaajaa ovat mittauksen perustilanteista eli pakokaasupäästöä ei ole lämmitetty katalyyttisen erottimen (CS) eikä termodenuuderin (TD) avulla. Perusjakaumat kuvaavat siis sekä haihtumattomia että haihtuvia hiukkasia. Kaksi alinta kuvaajaa sisältävät puolestaan SMPS-jakaumia eri moottorikuormilla tilanteissa, jolloin pakokaasupäästö on kulkenut 350 °C:een lämmitetyn katalyyttisen erottimen eli hapetuskatalyytin läpi. Näissä tilanteissa alle 350 °C:n lämpötilassa kokonaan haihtuvia hiukkasia ei havaita enää SMPS:llä

ja jakaumien voidaan sanoa kuvaavan haihtumatonta hiukkaspäästöä. Kuvan 5.1 eri sarakkeet kuvaavat tilanteita kahdella erilaisella kuormalla (25 % ja 75 %). Edellä kuvattu nelikenttäkuvan jako toistuu samanlaisena myös kuvissa 5.2–5.4. Kaikkien kuvaajien jakaumat eri polttoaineille ovat keskiarvojakaumia tietyistä mittaustilanteista.



**Kuva 5.1** SEA-EFFECTS BC-projektin primääripäästön SMPS-jakaumat tutkituille polttoaineille kahdella eri moottorin kuormapisteellä (25 % ja 75 %). Ylärivissä on kuvattu jakaumat perusmittaustilanteissa ja alarivissä ylärivin perustilanteita vastaavat jakaumat tilanteissa, jolloin jakaumat on mitattu vakioilämpötilaan (350 °C) lämmitetyn katalyyttisen erottimen läpi kulkeneesta pakokaasupäästöstä.

Kuvan 5.1 kaikissa kuvaajissa molemmat akselit ovat esitettyinä logaritmisella asteikolla. Perusmittauksissa nähdään kaikkien polttoaineiden tapauksissa sekä 25 %:n että 75 %:n kuormalla hiukkaskokojakaumissa hiukkaspitoisuudeltaan korkeat nukleatiomoodit alle 100 nm:n kokoluokassa ja vastaavasti hiukkaspitoisuudeltaan matalammat nokimoodit jakaumista erottuvina ”hartioina” yli 100 nm:n alueella. Nukleatiomoodin hiukkasten on huomattu usein koostuvan haihtuvista orgaanisista yhdisteistä eli lähinnä hiilivedyistä sekä rikkipitoisista yhdisteistä ja syntyvän laimennusprosessin aikana nukleoitumalla. Nokimoodin hiukkaset puolestaan nimensä mukaisesti ovat hiilipitoisia agglomeraatteja, joiden pinnalle on mahdollisesti adsorboitunut muita yhdisteitä. (Kittelson, 1998) 25 %:n

kuormapisteessä mitatuille perusjakaumille nukleaatiomoodien huippuja vastaavat hiukkaspitoisuudet ovat noin kaksi kertaluokkaa suurempia kuin nokimoodien hiukkaskonsentraatiot kaikilla polttoaineilla. Vastaavasti korkeammalla 75 %:n kuormalla tehdyissä mittauksissa perusjakaumien nukleaatiomoodien huippujen hiukkaspitoisuudet olivat noin kolme kertaluokkaa korkeammat kuin nokimoodilla. Korostunutta nukleaatiomoodia voidaan pitää laivamoottoripäästöä tutkittaessa odotettuna tuloksena, sillä useat muutkin tutkimusryhmät ovat havainneet kyseisen moodin korostuvan aiemmissa tutkimuksissaan (esimerkiksi Kasper et al., 2007; Anderson et al., 2015). Vertailtaessa polttoaineille mitattuja perusjakaumia kahden eri kuorman kesken kuorman kasvattaminen näyttää laskevan nokimoodin hiukkaspitoisuuksia yhden kertaluokan verran biopolttoaineen ja meridieselien tapauksessa. Vastaavasti raskaalle polttoöljylle lasku on vain puoli kertaluokkaa ja keskiraskaalle polttoöljylle suurin eli noin puolitoista kertaluokkaa.

25 %:n kuormapisteellä tehdyistä perusmittauksista raskaalle polttoöljylle mitattu hiukkaskokojakauma eroaa muotonsa puolesta muille polttoaineille mitatuista jakaumista. HFO:n kokojakaumasta voidaan havaita kolme erillistä hiukkasmoodia muiden polttoaineiden kahden moodin sijaan. Myös aiemmissa laivamoottorin päästöistä tehdyissä tutkimuksissa hiukkaskokojakaumista on havaittu 1–3 hiukkasmoodia (esimerkiksi Ntziachristos et al., 2016). HFO:lle mitatussa jakaumassa alle 100 nm:n koossa sijaitsevien kahden erillisen moodin huippujen keskikohdat ovat noin 36 nm:n ja 65 nm:n hiukkaskokoissa. Samalla kuormalla muiden polttoaineiden perusjakaumien nukleaatiomoodien huippuja vastaavat hiukkaskoot ovat kasvavassa järjestyksessä lueteltuna noin 38 nm (MDO), 41 nm (BIO) ja 54 nm (IFO). Matalammalla 25 %:n kuormalla mitatuista perusjakaumista nukleaatiomoodin huippua vastaava hiukkaspitoisuus on pienin raskaalle polttoöljylle ja suurin keskiraskaalle polttoöljylle. Biopolttoaineelle ja meridieselille mitattujen perusjakaumien nukleaatiomoodien huippuja vastaavat konsentraatiot ovat kahden edellä mainitun välillä.

Tarkasteltaessa polttoaineiden perusjakaumia korkeammassa 75 %:n kuormapisteessä nukleaatiomoodin huippukohtaa vastaava hiukkaspitoisuus on matalin biopolttoaineella ja korkeimmat hiukkaspitoisuudet havaitaan keskiraskaalla ja raskaalla polttoöljyllä. Verrattaessa kahdella eri kuormalla tehtyjä perusmittauksia nukleaatiomoodin huippua vastaava konsentraatio laskee hieman MDO:n, IFO:n ja BIO:n tapauksissa kuormaa nostettaessa, kun taas HFO:n tapauksessa vastaava konsentraatio kasvaa. 75 %:n kuormalla perustilanteissa nukleaatiomoodin huippua vastaava hiukkaskoko on puolestaan pienin biopolttoaineelle (noin 28 nm) ja suurin raskaalle polttoöljylle (noin 56 nm). MDO:lle ja IFO:lle nukleaatiomoodien huiput ovat 35 nm:n ja 40 nm:n hiukkaskokoissa. Nukleaatiomoodin huippua vastaava hiukkaskoko siis pienenee polttoaineiden rikkipitoisuuksien pienentyessä 75 % kuorman tapauksessa.

Kuvan 5.1 perusjakaumista nähtiin, että molemmilla kuormilla lukumäärältään suurin osa hiukkasista on siis alle 100 nm:n kokoluokassa. Esimerkiksi Hobbs et al. (2000), Frick ja Hoppel (2000), Durkee et al. (2000), Kasper et al. (2007) ja Petzold et al. (2008) ovat

kaikki tutkineet myös dieselkäyttöisten laivamoottoreiden hiukkaspäästöjen kokoja-kaumia. Näiden tutkimusten mukaan suurimmalla osalla päästöhiukkasista halkaisija on 10 nm:n ja 100 nm:n välillä ja hiukkasista erittäin harvoilla halkaisija ylittää 250 nm.

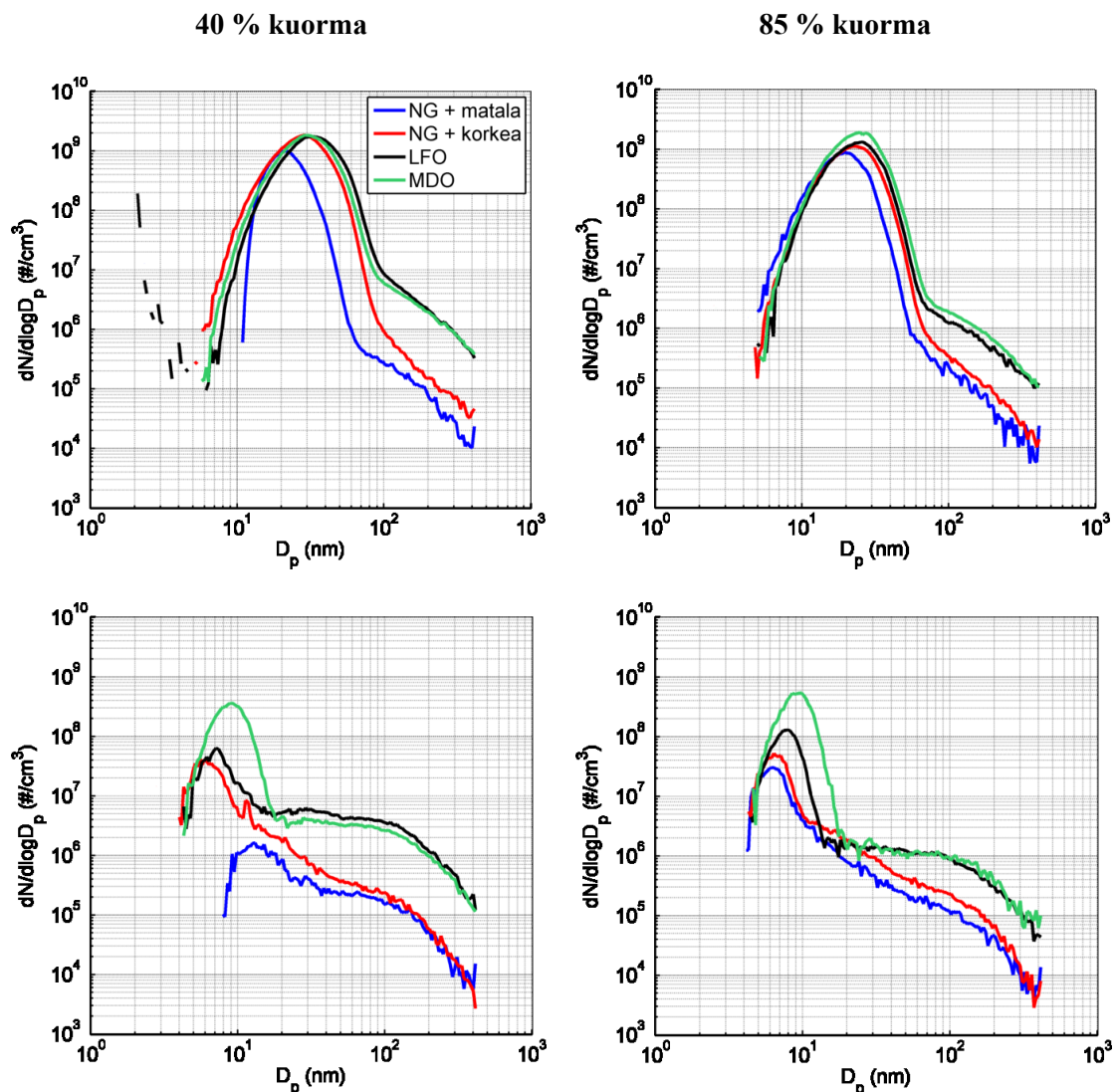
SMPS-jakaumien osalta tässä diplomityössä tarkastellaan hiukkasten haihtuvuutta lämmitetyn CS:n jälkeen mitattujen hiukkaskokojakaumien avulla. Kuvan 5.1 alaosan mitattujen haihtumattomien hiukkasten kokojakaumista nähdään kaikkien polttoaineiden tapauksissa, että kummallakaan moottorikuormalla nukleaatiomoodien hiukkaset eivät haihdu täydellisesti katalyyttisessä erottimessa 350 °C:n lämpötilassa. Molemmilla kuormapisteillä vastaaviin perustilanteisiin verrattuna nukleaatiomoodien huippukohdat kuitenkin siirtyvät kaikilla tutkituilla polttoaineilla pienempiin hiukkaskokoihin. Koska selkeästi erottuva ja hiukkaspitoisuudeltaan korkea nukleaatiomoodi voidaan kuitenkin edelleen havaita kaikilla polttoaineilla CS:n läpi kulkeneesta primääripäästöstä, voidaan ainakin osan nanohiukkasista ajatella koostuvan kiinteästä haihtumattomasta ytimestä, jonka pinnalle on kerrostunut haihtuvia kemiallisia yhdisteitä (esimerkiksi Rönkkö et al., 2007). Haihtumaton ydin voisi olla muodostunut ennen laimennusprosessia esimerkiksi voiteluöljyn lisäaineista peräisin olevasta metallisesta tai hiilipitoisesta tuhkasta (Kittelson, 1998; Tobias et al., 2001).

Matalammalla 25 %:n moottorikuormalla nukleaatiomoodin keskikohdan nähdään pienenevän perusjakaumaa ja haihtumatonta SMPS-jakaumaa verrattaessa MDO:lla 38 nm:stä 9 nm:iin, IFO:lla 54 nm:stä 16 nm:iin ja BIO:lla 41 nm:stä 11 nm:iin. HFO:n tapauksessa CS:n jälkeen mitatun jakauman nukleaatiomoodin huomataan yhä selvemmin koostuvan vastaavan perusjakauman tavoin kahdesta päällekkäin olevasta hiukkasmoodista, joiden huippujen keskikohdat ovat nyt noin 10 nm:n ja 47 nm:n hiukkaskoissa. Matalamman kuorman tavoin nukleaatiomoodien keskikokojen huomataan pienenevän myös 75 %:n kuormalla kaikkien mitattujen polttoaineiden tapauksessa perusjakaumia ja haihtumattomia jakaumia verrattaessa. MDO:lla nukleaatiomoodin keskikohdan nähdään pienenevän 35 nm:stä 14 nm:iin, BIO:lla 28 nm:stä 12 nm:iin ja IFO:lla 40 nm:stä 20 nm:iin. Edellä mainituista polttoaineista MDO:n ja IFO:n tapauksissa nukleaatiomoodien keskikohdat näyttävät pienentyvän siis suhteellisesti enemmän (noin 20 nm) kuin biopolttoaineen tapauksessa. HFO:lle mitatun haihtumattoman jakauman nukleaatiomoodin nähdään myös 75 %:n kuormalla koostuvan kahdesta hiukkasmoodista, vaikka haihtumatonta jakaumaa vastaavassa HFO:n perusjakaumassa 75 %:n kuormalla nukleaatiomoodi on yksihiippuinen. HFO:lle mitatun jakauman nukleaatiomoodin kaksi hiukkasmoodia ovat 75 %:n kuormalla 12 nm:n ja 46 nm:n hiukkaskoissa.

25 %:n kuormalla CS-käsittely ei muuta juurikaan nokimoodveja vastaavia konsentraatioita MDO:lla, HFO:lla ja BIO:lla vastaaviin perusjakaumiin verrattuna. IFO:n tapauksessa nokimoodia vastaava konsentraatio laskee hieman. Myös 75 %:n kuormalla haihtumattomien hiukkasten SMPS-jakaumissa nokimoodien konsentraatiot pysyvät lähes samoina polttoaineiden vastaaviin perusjakaumiin verrattuna MDO:lla, HFO:lla ja BIO:lla. Muutos nokimoodin konsentraatiossa on suurin IFO:lla, jolla alemman 25 %:n kuorman

tavoin nokimoodin pitoisuus laskee CS-käsittelyssä. Koska esimerkiksi alkuainehiilen on todettu haihtuvan vasta noin 800–1000 °C:n lämpötiloissa (esimerkiksi Jennings et al., 1994), on oletettavaa, että nokimoodien konsentraatiot eivät muutu CS-käsittelyssä huomattavasti. Nokimoodin hiukkaset eivät haihdu kokonaan, vaan CS-käsittelyssä niiden hiukkaskoko pienenee vain vähän mahdollisten haihtuvien yhdisteiden poistuessa.

Kuvassa 5.2 on esitetty SMPS-jakaumat DF-moottorille HERE-projektin mittauskampanjasta. 350 °C:n vakio­lämpötilaan lämmitetyn CS:n läpi mitatut haihtumattomien hiukkasten kokojakaumat on esitetty kuvan 5.2 alaosassa kummallekin käytetylle kuormalle (40 % ja 85 %) erikseen. Kuvassa 5.2 jakaumien selitteissä esiintyvät nimet ”matala” ja ”korkea” tarkoittavat maakaasun kanssa käytetyn nestemäisen pilottipolttoaineen määrää. Pilottipolttoaine oli LFO:ta.



**Kuva 5.2** HERE-projektin primääripäästön SMPS-jakaumat tutkituille polttoaineille kahdella eri moottorin kuormapisteellä (40 % ja 85 %). Ylärivissä on kuvattu jakaumat perusmittaus­tilanteissa ja alarivissä ylä­rivin perustilanteita vastaavat jakaumat tilanteissa, jolloin jakaumat on mitattu vakio­lämpötilaan (350 °C) lämmitetyn katalyyttisen erottimen läpi kulkeneesta pakokaasupäästöstä.

SEA-EFFECTS BC -projektissa tutkitun dieselmoottorin tavoin myös DF-moottorilla suoritetuissa mittauksissa SMPS-perusjakaumissa nähdään molemmilla tutkituilla kuormilla kaikilla polttoaineilla hiukkaspitoisuuksiltaan korkeat nukleaatiomoodit ja matalammat nokimoodit. Kun polttoaineena käytettiin maakaasua, sekä matalan että korkean pilottipolttoainemäärän tapauksessa nokimoodin hiukkaskonsentraatio ei juurikaan muutu kuormaa nostettaessa. Vastaavasti 100 % pilotilla (LFO) sekä MDO:lla nokimoodien konsentraatiot laskevat kuormaa nostettaessa noin puoli kertaluokkaa. LFO:n ja MDO:n tapauksissa pienemmät nokimoodien konsentraatiot korkeammalla kuormalla voisivat johtua esimerkiksi siitä, että 85 %:n kuorma olisi moottorin käynnin kannalta optimaalisempi ja nokihiukkasia muodostuisi täten vähemmän.

Matalammalla 40 %:n kuormalla perustilanteissa mitatuista SMPS-jakaumista nukleaatiomoodin huippua vastaava hiukkaskoko on pienin maakaasulla matalalla pilottipolttoainemäärällä (noin 20 nm). MDO:lla ja maakaasulla korkealla pilottipolttoainemäärällä perusjakaumien nukleaatiomoodien huiput ovat puolestaan suurin piirtein samassa kohdassa eli noin 30 nm:n hiukkaskoossa ja myös huippuja vastaavat konsentraatiot ovat silmämääräisesti samaa luokkaa. LFO:lle mitatun perusjakauman nukleaatiomoodin huipun keskikoko on noin 34 nm eli suurin tutkituista neljästä polttoaineesta. Nukleaatiomoodin huippukohdan konsentraatio on hiukkaskoon tavoin pienin maakaasulla matalalla pilottipolttoainemäärällä.

Edelleen samoja 40 %:n kuormalla mitattuja SMPS-jakaumia tarkasteltaessa huomataan, että maakaasulla molemmilla pilottipolttoainemäärillä mitattujen jakaumien nokimoodien konsentraatiot ovat noin yhden kertaluokan alhaisemmat kuin nestemäisillä polttoaineilla eli LFO:lla ja MDO:lla. Samanlainen noin kertaluokan ero on havaittavissa maakaasun ja nestemäisten polttoaineiden välillä myös korkeammalla 85 %:n kuormalla mitatuista perusjakaumista. Täten DF-moottorissa nokihiukkasten muodostuminen näyttää olevan vähäisempää maakaasun ja pilottipolttoaineen yhdistelmällä kuin tutkituilla nestemäisillä polttoaineilla kuormasta riippumatta. Esimerkiksi Hajbabaie et al. (2013) ovat havainneet omissa tutkimuksissaan kaasumoottorissa syntyvän dieselmoottoreihin verrattuna vähemmän nokea. Anderson et al. (2015) laivamoottorille suoritettujen tutkimusten mukaan pakokaasupäästön yli 50 nm:n kokoisten hiukkasten määrään vaikuttaa etenkin polttoaineen laatu. Polttoaineen rikkipitoisuuden puolestaan huomattiin vaikuttavan erityisesti alle 50 nm:n kokoisten hiukkasten muodostumiseen, mutta vähäisissä määrin yli 50 nm:n hiukkasten muodostumiseen, koska kyseiset hiukkaset ovat pääosin kiinteitä primäärihiukkasia.

85 %:n kuormalla maakaasulla matalammalla pilottipolttoaineella perusjakauman nukleaatiomoodin keskikoko (noin 20 nm) ja sitä vastaava hiukkaskonsentraatio ovat lähes samoja kuin alemmalla 40 %:n kuormalla tehdyssä perusmittauksessa. Muilla tutkituilla polttoaineilla jakaumien nukleaatiomoodien keskikoot pienenevät hieman kuormaa nostettaessa, ja ne ovat korkeammalla kuormalla noin 23 nm maakaasulle korkeammalla pilottipolttoainemäärällä ja 26 nm LFO:lle ja MDO:lle. Korkeammalla 85 %:n kuormalla

LFO:lla ja maakaasulla korkeammalla pilottimäärällä nukleaatiomoodien huippuja vastaavat konsentraatiot ovat vähän matalampia kuin 40 %:n kuormalla. MDO:lle mitatun perusjakauman nukleaatiomoodin huippua vastaava konsentraatio on korkein ja samaa luokkaa kuin matalammalla 40 %:n kuormalla. Korkeammalla kuormalla perusjakauman nokimoodin hiukkaskonsentraatio on matalin maakaasulla matalalla pilottimäärällä ja korkein MDO:lla.

Kun polttoaineena oli maakaasu, sekä molempien kuormien että pilottipolttoainemäärien tapauksessa perusjakaumat osoittavat nukleaatiomoodien hiukkasten konsentraatioiden olevan kuitenkin lähes yhtä suuria verrattuna käytettyihin nestemäisiin polttoaineisiin. Myös aiemmissa viimeaikaisissa tutkimuksissa vähäisistä hiukkasmassapäästöistä huolimatta hiukkaslukumääräpäästöt eivät ole alle 100 nm:n kokoisille hiukkasille maakaasua käytettäessä merkittävästi alhaisempia dieselpolttoaineeseen verrattuna (esimerkiksi Jayaratne et al., 2009). Alle 100 nm:n kokoisten hiukkasten suuret hiukkaspiteisyydet ovat merkittäviä, sillä kooltaan pienet hiukkaset pystyvät tunkeutumaan syvälle hengityselimistöömme aiheuttaen negatiivisia terveysvaikutuksia.

Verrattaessa kuormakohtaisesti perusjakaumia ja haihtumattomien hiukkasten kokojakaumia huomataan CS-käsittelyn siirtävän nukleaatiomoodien huippukohtia pienemmille hiukkaskoille kaikkien polttoaineiden tapauksissa. Kuorman ollessa 40 % nukleaatiomoodin keskikohta pienenee maakaasulla matalalla pilottimäärällä 20 nm:stä 13 nm:iin, maakaasulla korkealla pilottimäärällä 30 nm:stä 6 nm:iin, LFO:lla 34 nm:stä 7 nm:iin ja MDO:lla 30 nm:stä 9 nm:iin. Nukleaatiomoodin keskikoon muutoksen nähdään selkeästi olevan siis suhteellisesti pienin maakaasulle matalalla pilottimäärällä. Korkeammalla kuormalla nukleaatiomoodin huippukohta siirtyy 20 nm:stä 6 nm:iin maakaasulla matalalla pilottimäärällä, 23 nm:stä noin 6,5 nm:iin maakaasulla korkealla pilottimäärällä, noin 26 nm:stä 8 nm:iin LFO:lla ja 26 nm:stä 9 nm:iin MDO:lla.

Nokimoodia vastaava hiukkaskonsentraatio laskee nestemäisillä polttoaineilla ja maakaasulla korkealla pilottimäärällä 40 %:n kuormalla hieman (noin puoli kertaluokkaa) CS-käsittelyn myötä verrattuna perusjakaumiin. Maakaasulla matalalla pilottimäärällä nokimoodin konsentraatio ei juurikaan muutu CS-käsittelyssä. Korkeammalla 85 %:n kuormalla muutoksia nokimoodeja vastaavissa konsentraatioissa ei juurikaan nähdä haihtumattomien hiukkasten jakaumien ja perusjakaumien välillä millään tutkituista polttoaineista.

SMPS-jakaumasta laskettu integraali kuvaa kaikkien mitattujen hiukkasten kokonaislukumäärää. Molempien kuormien tapauksissa kaikilla polttoaineilla nukleaatiomoodeissa olevien hiukkasten kokonaishiukkaspiteisyydet pienenevät selkeästi eli nukleaatiomoodit ”kaventuvat” ja ”kutistuvat” CS-käsittelyn jälkeen mitatuissa jakaumissa. Täten on oletettavaa, että tietty osa nukleaatiomoodien hiukkasista haihtuu kokonaisuudessaan CS-käsittelyssä, jolloin nukleaatiomoodien hiukkaskonsentraatiot laskevat. Toisaalta hiukka-



set saattavat myös pienentyä kooltaan niin pieniksi (alle 3 nm), ettei niitä pystytä havaitsemaan enää SMPS:n avulla. Esimerkiksi Alanen et al. (2015) mukaan hiukkasten kokoluokka välillä 1–5 nm on erityisen relevantti tarkasteltaessa hiukkaspäästöjä maakaasumoottorista. Aivan pienimpien hiukkasten olemassaoloa voidaan tämän työn mittauksen osalta tarkastella tulevaisuudessa lähemmin vielä PSM-laitteen mittaustuloksista.

Kuten dieselmoottorilla tehdyissä mittauksissa, DF-moottorilla tehdyissä mittauksissa minkään tutkitun polttoaineen tapauksessa kummallakaan kuormalla kaikki nukleaatiomoodin hiukkaset eivät kuitenkaan ole täydellisesti haihtuvia CS:n 350 °C:n lämpötilassa, koska selkeät nukleaatiomoodit edelleen havaitaan. Molemmilla käytetyillä kuormapisteillä pilottipolttoainemäärästä riippumatta maakaasulle mitatun jakauman nukleaatiomoodi kutistui eniten CS-käsittelyssä verrattuna etenkin MDO:hon. Maakaasun tapauksessa nukleaatiomoodin hiukkaset vaikuttavat siis sisältäneen suhteellisesti enemmän haihtuvia yhdisteitä kuin nukleaatiomoodin hiukkaset MDO:ta käytettäessä. Esimerkiksi Jonsson et al. (2011) ovat tutkineet Göteborgin satama-alueen läheisyydessä yksittäisten laivojen päästöjen hiukkaskokojakaumia ja haihtuvuutta. Lukumäärällisesti laskettuna laivojen hiukkaspäästöistä keskimääräisesti 36–46 %:n osuuden todettiin olevan haihtumatonta.

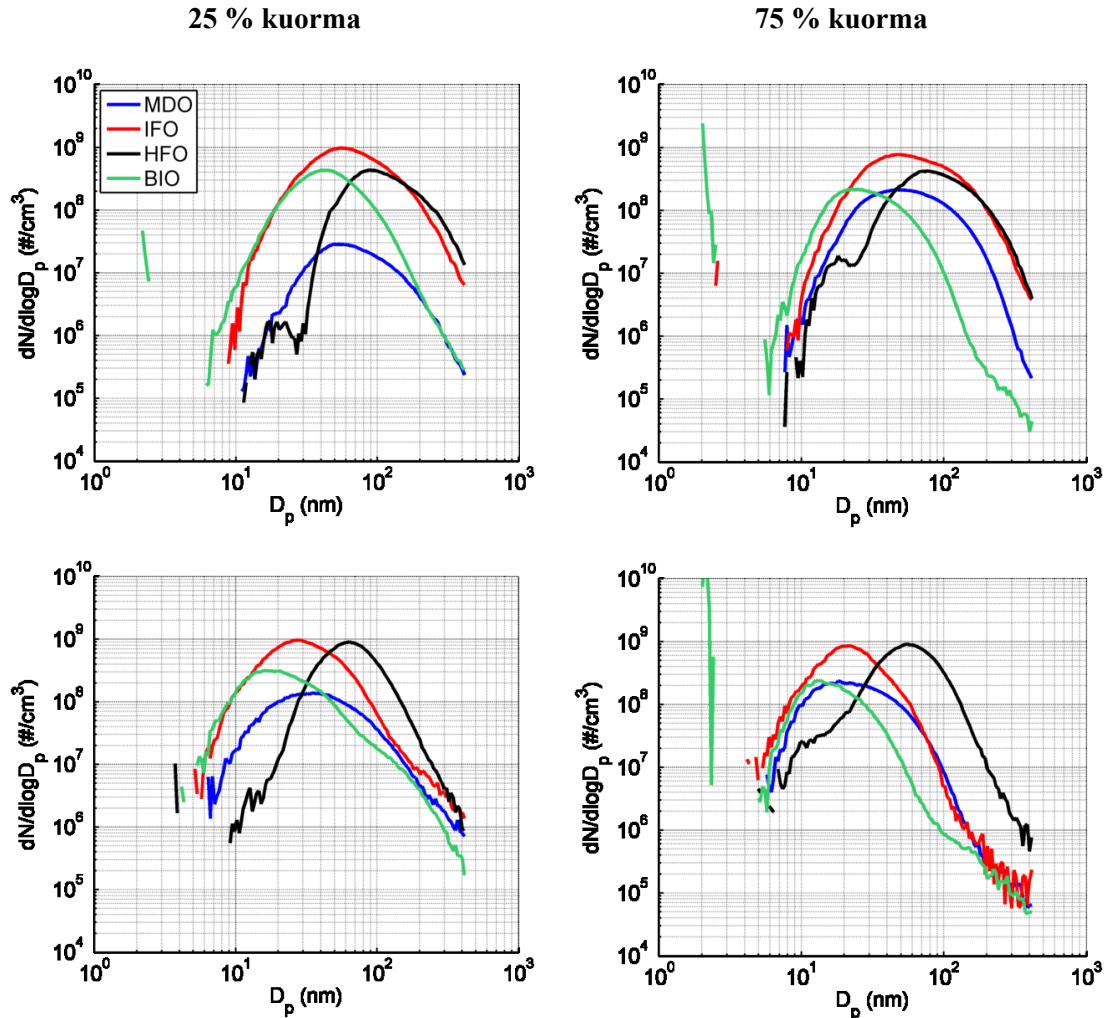
Koska nokimoodeissa nähtävät muutokset perusjakaumien ja haihtumattomien hiukkasten jakaumien välillä ovat pienempiä verrattuna nukleaatiomoodien konsentraatiomuutoksiin, voidaan nukleaatiomoodien hiukkasten tilavuudesta suhteellisesti suuremman osuuden ajatella olevan haihtuvampia yhdisteitä nokihiukkasiin verrattuna. Tilavuudellisesti isojen nokihiukkasten ympärillä voi mahdollisesti kuitenkin olla yhtä paljon tiivistyneenä haihtuvia yhdisteitä kuin hiukkaskooltaan pienemmissä nukleaatiomoodin hiukkasissa, mutta nokihiukkasten suuremman koon ja ontelomaisen agglomeraattirakenteen vuoksi hiukkaskoon muutos ei ole yhtä huomattava kuin pienemmässä koossa olevilla nukleaatiomoodin hiukkasilla.

## 5.2 Ikäännytetyn päästöaerosolin hiukkaskokojakaumat

Ilmakehään emittoituva pakokaasupäästö kokee ilmakehässä erilaisia muuntumaprosesseja ja kemiallisia reaktioita. Ikäntynyt sekundäärinen hiukkasmassa muodostuu ilmakehän hapetusprosesseissa kaasumaisista yhdisteistä, jotka hapetuksen seurauksena siirtyvät kaasufaasista hiukkasfaasiin (Hinds, 1999). Sekä primääri- että sekundääripäästön mittaaminen on tärkeää, jotta aerosolien kokonaisvaikutus ilmastoon ja ihmisten terveyteen pystytään selvittämään laajasti.

Tässä kappaleessa esitellään luvun 5.1 primääripäästöä vastaavat SMPS-jakaumat ikäännytetylle päästöaerosolille. Kaikki SMPS-jakaumat kummastakin mittauskampanjasta on piirretty tilanteista, joissa ikäännytetyn päästöaerosolin muodostumista on jäljitelty Ilmatieteen laitoksen PAM-kammion avulla. Kuvan 5.3 SMPS-jakaumat ovat SEA-EFFECTS

BC -projektin mittauskampanjasta ja kuvan 5.4 SMPS-jakaumat HERE-projektin mitauksista.



**Kuva 5.3** SEA-EFFECTS BC -projektin ikäännytetyn päästöaerosolin SMPS-jakaumat tutkituille polttoaineille kahdella eri moottorin kuormapisteellä (25 % ja 75 %). Ylärivissä on kuvattu jakaumat perusmittaustilanteissa ja alarivissä ylärivin perustilanteita vastaavat jakaumat tilanteissa, jolloin jakaumat on mitattu vakiolämpötilaan (350 °C) lämmitetyn katalyyttisen erottimen läpi kulkeneesta pakokaasupäästöstä. Kaikissa perustilanteissa ja CS:n läpi mitatuissa tilanteissa pakokaasupäästö on ikäännytetty PAM-kammion 230 V:n jännitteellä. Ainoa poikkeus on biopolttoaineelle mitattu perustilanne 75 %:n kuormalla, jolloin pakokaasupäästö on ikäännytetty jännitteellä 190 V.

Primääripäästöstä mitattujen SMPS-perusjakaumien tavoin (kuva 5.1 yläosa) myös PAM-kammion avulla ikäännytetyn päästön perusjakaumissa nähdään kuvan 5.3 yläosassa dieselmoottorin tapauksessa selkeästi hiukkaspitoisuudeltaan korostuneet moodit, joiden huippukohdat ovat kaikilla polttoaineilla molemmilla kuormilla alle 100 nm:n hiukkaskoossa. Ikäännytetyn päästön perusjakaumista ei voida havaita selkeästi erottuvia nokimoodeja edellä esitetyn primääripäästön perusjakaumien kaltaisesta hiukkaskokojakaumien pyöristyneen ja leventyneen muodon vuoksi, mutta nokihiukkasten voidaan edelleen ajatella sijaitsevan jakaumissa yli 100 nm hiukkaskoossa. Ikäännytetyn päästön

isompien hiukkasten kokoalueelta pyöristyneet jakaumat voivat olla seurausta siitä, että hiukkasten viipymäajat PAM-kammiossa saattavat olla hieman erilaisia esimerkiksi turbulentista virtauksesta johtuen. PAM-kammioon sisään ohjatun primääripäästön nukleatio- ja nokimoodien hiukkasten voidaan ajatella olevan kondensatioytimiä, joiden pinnalle PAM-kammiossa muodostuvat yhdisteet kondensoituvat. Alun perin samankokoiset hiukkaset saattavat siis kasvaa kammiossa vähän erikokoisiksi riippuen niiden erilaisista viipymäajoista PAM-kammiossa.

Ikäännytetyn päästön perusjakaumien huippukohtia vastaavat hiukkaskoot ovat 25 %:n kuormalla BIO:lle 43 nm, MDO:lle 52 nm ja IFO:lle 56 nm. Edellisessä kappaleessa 5.1 esitetyn primääripäästön perusjakauman kaltaisesti HFO:n tapauksessa myös ikäännytetyn päästön perusjakaumassa nähdään 25 %:n kuormalla kaksi erillistä moodia, joiden huippukohtia vastaavat hiukkaskoot ovat noin 20 nm ja 90 nm. Pienemmässä hiukkaskoossa erottuvan moodin keskikokoa vastaava hiukkaskonsentraatio on yli kaksi kertaluokkaa pienempi kuin suuremmalla hiukkaskoolla esiintyvän moodin hiukkaskonsentraatio. Perusjakauman huippukohtaa vastaava hiukkaskonsentraatio on suurin IFO:lle ja pienin MDO:lle 25 %:n kuormalla. Samalla kuormalla isompien hiukkasten konsentraatiot yli 200 nm:n hiukkaskoissa ovat lähes samat MDO:lla ja BIO:lla. IFO:lla ja HFO:lla isompien hiukkasten konsentraatiot ovat puolestaan kahta edellä mainittua yli kertaluokan korkeammat.

75 %:n kuormalla ikäännytetyn päästön perusjakaumien huippuja vastaavat hiukkaskoot pienenevät kaikkien polttoaineiden tapauksissa verrattaessa alempaan kuormapisteeseen. Kuormaa nostettaessa MDO:lla perusjakauman huippua vastaavan hiukkaskoon pieneminen on vähäisintä (vain noin 2 nm) ja BIO:lla suurinta (noin 20 nm). Biopolttoaineen tapauksessa perusjakaumien huippukohtia vastaavien hiukkaskokojen suurempi poikkeavuus eri kuormapisteiden välillä saattaa kuitenkin osittain johtua päästöjen erilaisista ikäännytyssajoista (75 %:n kuormalla pienempi jännite). Täten biopolttoaineen perustilanteista mitattujen SMPS-jakaumien vertailu kahden eri kuorman välillä ei ole täysin luotettavaa. Korkeammalla kuormalla ikäännytetyn päästön perusjakaumien huippuja vastaavat hiukkaskoot ovat siis 50 nm (MDO), 48 nm (IFO) ja 23 nm (BIO). HFO:n perusjakaumassa on myös korkealla kuormalla kaksi moodia alle 100 nm:n hiukkaskokoalueella (huippujen keskikoot 18 nm ja 76 nm).

Verrattaessa ikäännytetyn päästöaerosolin perusjakaumien huippukohtia vastaavia konsentraatioita polttoainekohtaisesti eri kuormilla, muutos on huomattavin MDO:lla (biopolttoaine jätetty tarkasteluiden ulkopuolelle). Kuormaa nostettaessa MDO:n perusjakauman huippukohtaa vastaava hiukkaspitoisuus kasvaa noin kertaluokan. Vastaavasti IFO:lla perusjakauman huippukohtaa vastaava hiukkaspitoisuus laskee hieman (alle kertaluokan). HFO:n tapauksessa lähinnä vain noin 20 nm:n hiukkaskoossa esiintyvän moodin konsentraatio kasvaa noin kertaluokalla kuorman kasvaessa. Ikäännytetyn päästön tapauksessa perusjakaumissa isompien hiukkasten konsentraatiot pysyvät melko samoina

IFO:lla ja HFO:lla kuormaa nostettaessa. MDO:lla puolestaan isompien hiukkasten konsentraatiot nousevat hyvin vähän.

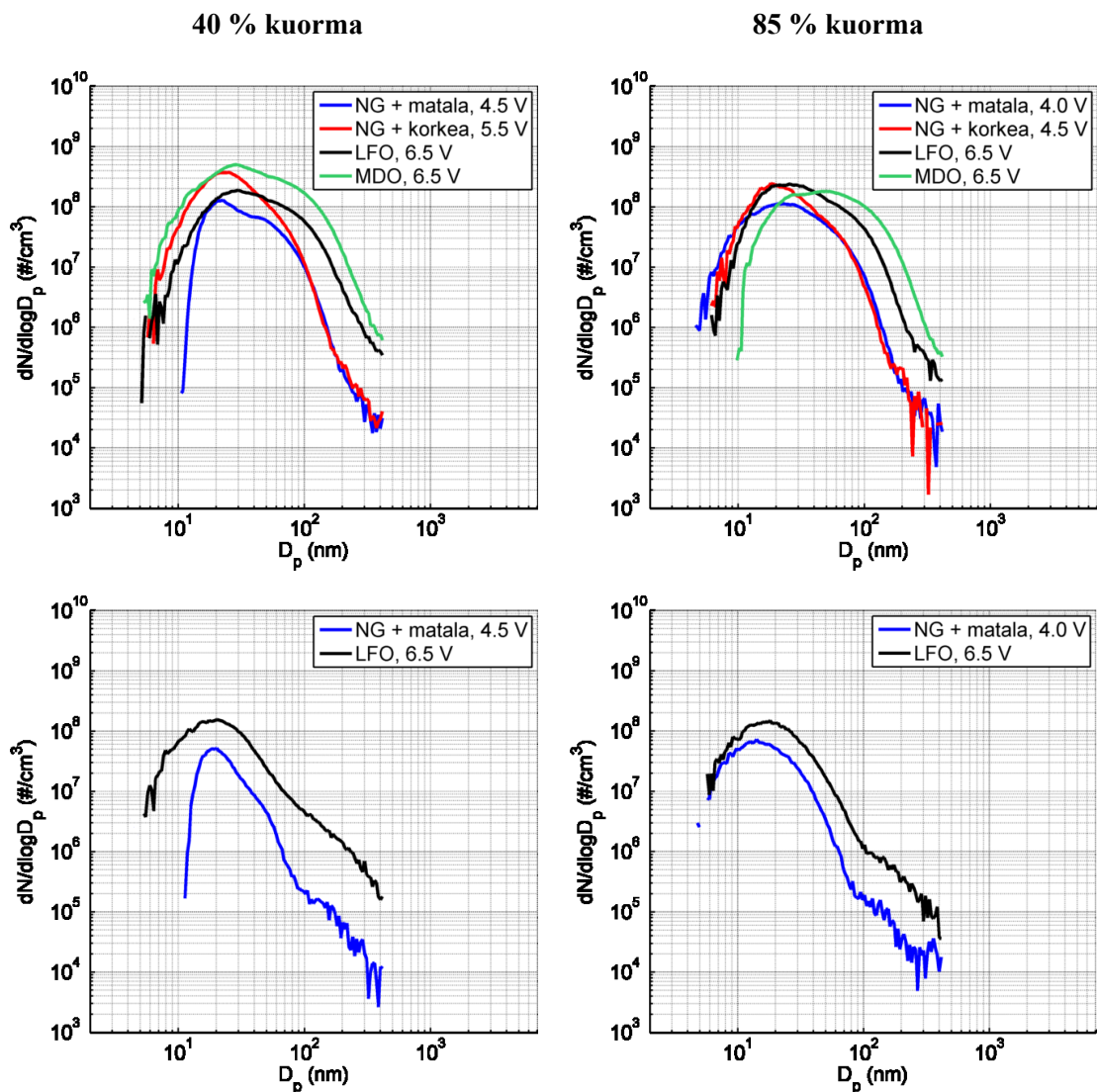
Seuraavaksi siirrytään tarkastelemaan ikäännytettyjen päästöhiukkasten haihtuvuutta CS:n läpi mitattujen SMPS-jakaumien avulla. 75 %:n kuomalla BIO:n perusjakaumaa ja haihtumattomien hiukkasten jakaumaa verrattaessa on jälleen huomattava, että vertailu ei ole täysin luotettava, koska kahdessa eri tilanteessa PAM-kammion jännitteet ovat olleet erilaiset (190 V ja 230 V) eli näytteiden valokemialliset iät ovat erilaiset. 25 %:n kuorman tapauksessa ikäännytetystä päästöstä mitatun jakauman huipun keskikoko pienenee MDO:lla 52 nm:stä 36 nm:iin, IFO:lla 56 nm:stä 28 nm:iin ja BIO:lla 43 nm:stä 16 nm:iin perusjakaumia ja haihtumattomien hiukkasten jakaumia verrattaessa. Vastaavasti korkeammalla 75 %:n kuormalla jakauman huipun keskikoko muuttuu 50 nm:stä 18 nm:iin MDO:lla, 48 nm:stä 21 nm:iin IFO:lla ja 23 nm:stä 13 nm:iin BIO:lla.

HFO:lla CS:n jälkeen mitatussa jakaumassa on matalammalla 25 %:n kuormalla erottuva moodi noin 64 nm:n hiukkaskoossa, mutta HFO:n perusjakaumassa näkynyttä pienemmällä hiukkaskoolla (noin 20 nm) sijaitsevaa moodia ei enää täysin selkeästi pystytä havaitsemaan. Myös korkeammalla 75 %:n kuormalla HFO:n perusjakauman kahta erillistä moodia alle 100 nm:n kokoluokassa ei CS-käsittelyn jälkeen havaita enää yhtä selkeästi, vaan moodeista pienempi muuttuu muodoltaan laakeammaksi. HFO:lle mitatun jakauman huippukohta 75 %:n kuormalla CS-käsittelyn jälkeen on noin 55 nm.

Verrattaessa polttoainekohtaisesti SMPS-jakaumien huippujen keskikohtia vastaavia hiukkaskonsentraatioita ikäännytetyn päästöaerosolin perusjakaumien ja CS:n läpi mitattujen jakaumien välillä huomataan, että kummallakaan käytetyllä kuormalla IFO:n jakauman huipun konsentraatio ei juurikaan muutu. 25 %:n kuormalla jakauman huippua vastaava konsentraatio laskee BIO:lla, mutta kasvaa HFO:lla 60–90 nm hiukkaskoossa nähtävällä moodilla ja MDO:lla CS-käsittelyn myötä. Korkeammalla kuormalla CS-käsittely nostaa jakauman huipun keskikohtaa vastaavaa pitoisuutta matalamman kuorman kaltaisesti HFO:lla. BIO:lla ja MDO:lla ei korkeammalla 75 %:n kuormalla nähdä huomattavaa muutosta jakaumien huippujen keskikohtia vastaavissa konsentraatioissa päästöä lämmitettäessä.

Ikäännytetyn päästön SMPS-jakaumat DF-moottorilla tehdyille mittauksille on esitetty kuvassa 5.4. Koska PAM-kammiolla käytettiin useita erilaisia jännitteitä, jakaumien selitteissä on polttoaineen perässä ilmoitettuna PAM-kammion jännite kussakin mittaustilanteessa. Epäonnistuneiden mittausten vuoksi CS:n läpi mitattuja SMPS-jakaumia ei ole saatavilla maakaasulle korkealla pilottipolttoainemäärällä eikä MDO:lle. Kuten aiemmin jo todettiin, Nano-SMPS:n ja SMPS:n mittaamat jakaumat on yhdistetty yhtenäiseksi hiukkaskokojakaumaksi liukuvasti 30–50 nm kokoalueelta. Kuvassa 5.4 on kuitenkin poikkeuksellisesti kuvattu MDO:lle ikäännytetyn päästön perusjakauma 85 %:n kuormalla pelkästään SMPS:n mittaaman jakauman avulla ilman Nano-SMPS:n jakaumaa, joka tulostenkäsittelyssä todettiin virheelliseksi.

DF-moottorin ikäännytetyn päästöaerosolin perusjakaumissa nähdään hieman erilaisista PAM-kammiossa käytetyistä jännitteistä huolimatta jälleen kaikilla polttoaineilla ja molemmilla kuormilla pitoisuudeltaan korkea ja hiukkaskokojakaumaltaan leveä moodi alle 100 nm:n kokoluokassa. Perusjakaumien huippukohtia vastaavat hiukkaskoot tutkituille polttoaineille ovat 22 nm (NG + matala pilottimäärä), 24 nm (NG + korkea pilottimäärä), 30 nm (LFO) ja 29 nm (MDO) matalammalla 40 %:n kuormalla. Kyseisellä kuormalla maakaasulla matalalla pilottimäärällä voidaan perusjakaumassa alle 100 nm hiukkaskoossa havaita viitteitä myös toisesta moodista, jonka keskikohta olisi noin 46 nm PAM-kammion jännitteen ollessa 4,5 V.



**Kuva 5.4** HERE-projektin ikäännytetyn päästöaerosolin SMPS-jakaumat tutkituille polttoaineille kahdella eri moottorin kuormapisteellä (40 % ja 85 %). Ylärivissä on kuvattu jakaumat perusmittaustilanteissa ja alarivissä ylärivin perustilanteita vastaavat jakaumat tilanteissa, jolloin jakaumat on mitattu vakiolämpötilaan (350 °C) lämmitetyn katalyyttisen erottimen läpi kulkeneesta pakokaasupäästöstä. Käytetyt PAM-kammion jännitteet on merkitty kuvaan jakaumien selitteisiin.

Matalammalla kuormalla perusjakauman huippukohtaa vastaava hiukkaskonsentraatio on korkein MDO:lle ja seuraavaksi korkein maakaasulle korkealla pilottimäärällä. Puolestaan matalin perusjakauman huippukohtaa vastaava konsentraatio nähdään maakaasulla matalalla pilottimäärällä. Ikäännytetyn päästön suurempia hiukkaskokoja tarkasteltaessa maakaasulle mitatussa jakaumassa isopien hiukkasten konsentraatiot ovat noin kertaluokan alhaisempia kuin LFO:n ja MDO:n sekä maakaasun kanssa käytetystä pilottimäärästä että kuormasta riippumatta. Eri polttoaineita verrattaessa tulee kuitenkin muistaa, että PAM-kammion lamppujen erilaisten jännitteiden vuoksi näytteiden valokemialliset iät ovat erilaisia, mikä saattaa vaikuttaa esimerkiksi kokojakauman huipun paikkaan ja korkeuteen. Korkeammalla 85 %:n kuormalla perusjakauman huippukohtaa vastaava hiukkaskoko on maakaasulle matalalla pilottimäärällä 23 nm, maakaasulle korkealla pilottimäärällä 18 nm, LFO:lle 25 nm ja MDO:lle 50 nm.

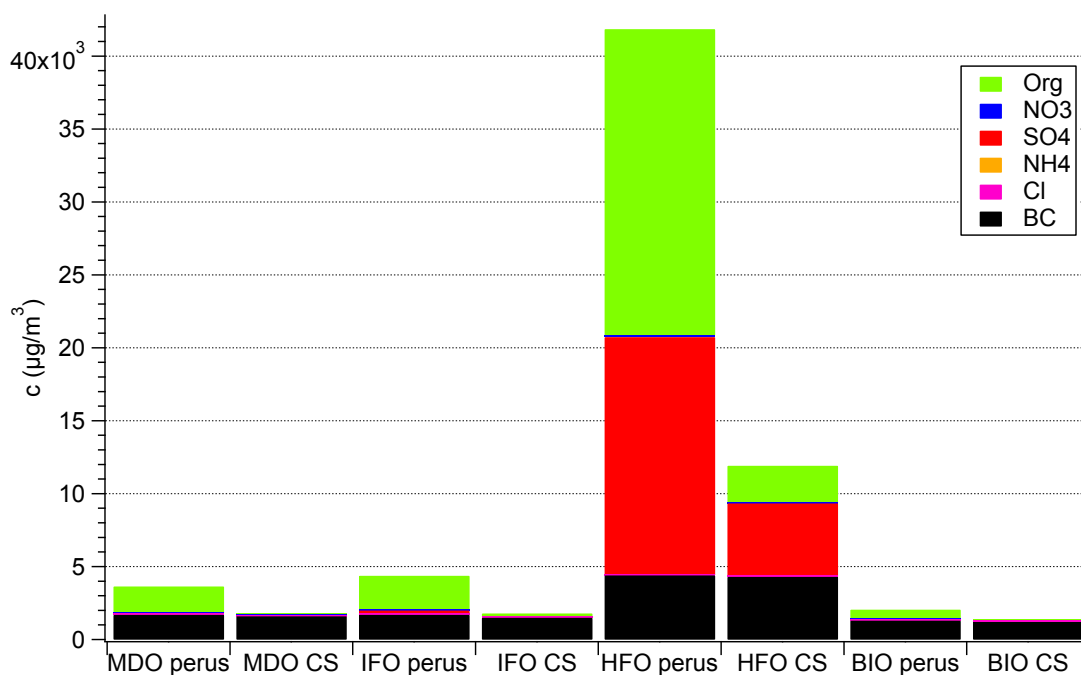
CS:n jälkeen mitatuissa haihtumattomien hiukkasten jakaumissa niiden huippukohtia vastaavat hiukkaskoot ovat maakaasulla matalalla pilottimäärällä 19 nm ja LFO:lla 20 nm matalammassa kuormapisteessä. Maakaasulla matalalla pilottimäärällä jakauman huippukohtaa vastaava hiukkaskonsentraatio laskee CS-käsittelyssä noin puoli kertaluokkaa, ja kyseisen moodin leveys myös kaventuu. Täten ainakin maakaasun tapauksessa ikäännytetyn päästön alle 100 nm:n kokoisten hiukkasten voidaan arvella olevan osittain haihtuvia. Toisaalta toinen todennäköinen selitys havaitulle ilmiölle voi jälleen liittyä hiukkasten koon pienenemiseen Nano-SMPS:n havaintorajan alapuolelle. Lisäksi isompien hiukkasten (yli 100 nm) konsentraatiot laskevat vähän CS-käsittelyn jälkeen maakaasulla, joten ainakin osa isompien hiukkasten pinnalle PAM-kammiossa tiivistyneistä matalan haihtuvuuden omaavista yhdisteistä on haihtuvia 350 °C:n lämpötilassa ja isompien hiukkasten koko pienenee kuumennettaessa vähän. 40 %:n kuormalla myös LFO:n tapauksessa isompien hiukkasten konsentraatiot laskevat CS-käsittelyssä, ja kaikki hiukkaset näyttävät pienentyvän hiukkaskooltaan CS-käsittelyssä.

Korkeammalla 85 %:n kuormalla CS:n jälkeen mitattujen SMPS-jakaumien huippukohtia vastaavat hiukkaskoot ovat 14 nm (maakaasu matala pilottimäärä) ja 17 nm (LFO). CS-käsittely aiheuttaa molemmilla polttoaineilla myös pienen laskun jakaumien huippukohtia vastaavissa hiukkaskonsentraatioissa, kuten myös isompien hiukkasten konsentraatioissa.

### 5.3 Primääripäästön haihtuvuus komponenteittain

Päästöhiukkasten kemiallinen koostumus ja haihtuvuus komponenteittain määritettiin pääosin AMS-datan avulla. Poikkeuksellisesti tämän luvun ja seuraavan luvun 5.4 palkkikuvaajissa (kuvat 5.5, 5.7, 5.9 ja 5.11) kaikki mustan hiilen mittaustulokset ovat peräsin etalometridatasta (mittalaite Magee Scientific AE33, kts. liite B), koska sen huomattiin tuloksia käsitellessä olevan edustavampaa AMS-dataan verrattuna. Hiukkasten haihtuvuutta tutkittiin vakiolämpötilaan (350 °C) lämmitetyn katalyyttisen erottimen avulla. Tämän lisäksi termodenuuderin avulla suoritettiin lämpötilarampeja laskevasti noin 300

°C:sta 45 °C:een lämpötilaan, jolloin erilaisten kemiallisten yhdisteiden haihtumislämpötiloja pystyttiin tarkastelemaan yksityiskohtaisesti. Lämpötilaramppikuvissa (esim. kuva 5.6) myös mustan hiilen arvot ovat peräisin AMS-datasta. Kuvissa 5.5 ja 5.7 on esitetty primääripäästön koostumus perustilanteissa ja CS-käsittelyn jälkeen mitatuissa tilanteissa kaikilla neljällä polttoaineella SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjasta. Kuvan 5.5 tilanteet ovat mitattu korkeammalla 75 %:n kuormalla ja kuvan 5.7 tilanteet vastavasti matalammalla 25 %:n kuormalla. Palkkikuviin on valittu esitettäväksi kuusi keskeistä aerosolimassaspektrometrin mittaamaa peruskomponenttia, jotka ovat orgaaniset yhdisteet, nitraatti, sulfaatti, ammonium, kloridi ja musta hiili. Täten esimerkiksi tiettyjen metallien läsnäolo pakokaasupäästössä on mahdollista, mutta ne ovat jätetty tässä työssä tulostarkastelun ulkopuolelle. Kuvien 5.5 ja 5.7 palkkien korkeudet kuvaavat siis edellä mainitun kuuden komponentin massakonsentraatioiden summaa eri mittaus tilanteissa. Tässä luvussa (5.3) ja seuraavassa luvussa 5.4 tarkastelu on rajattu pelkästään SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan tuloksiin.



**Kuva 5.5** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan primääripäästön kemialliset koostumukset eri polttoaineille korkeammalla 75 %:n kuormalla perusmittaus tilanteissa ja CS-käsittelyn jälkeen mitatuissa tilanteissa esitettynä kuuden kemiallisen komponentin avulla.

Laivahiukkaspäästön on jo aikaisemmin pääasiallisesti todettu koostuvan mustasta ja orgaanisesta hiilestä sekä sulfaateista ja muista epäorgaanisista yhdisteistä (Agrawal et al., 2008; Petzold et al., 2008). Kuvasta 5.5 nähdään, että perustilanteissa jokaisen polttoaineen tapauksessa orgaaniset yhdisteet ja musta hiili muodostavat merkittävän osuuden mitatuista kokonaismassapitoisuuksista. Raskaalla polttoöljyllä perustilanteessa tehdystä mittauksesta havaitaan myös hyvin merkittävästi muita polttoaineita suurempi sulfaatti-

pitoisuus. Korkean sulfaattipitoisuuden voidaan päätellä johtuvan HFO-polttoaineen suu-  
resta rikkipitoisuudesta (2,5 m-%) verrattuna muihin tutkittuihin polttoaineisiin, joiden  
sisältämä rikkipitoisuus oli alle 0,5 m-%. Korkean sulfaattimassapitoisuuden lisäksi myös  
orgaanisten yhdisteiden ja mustan hiilen massapitoisuudet ovat perustilanteessa huomatta-  
vasti korkeammat HFO:lla kuin muilla polttoaineilla. Kaikkien polttoaineiden perusti-  
lanteita 75 %:n kuormalla tarkasteltaessa (kuva 5.5 ja liite C taulukko 1) huomataan sul-  
faatin ja orgaanisten yhdisteiden massapitoisuuksien kasvavan polttoaineiden rikkipitoi-  
suutta vastaavassa järjestyksessä. Edellä esitetyt havainnot primääripäästön koostumuk-  
sesta perustilanteissa sopivat hyvin yhteen Lack et al. (2009) tekemien havaintojen  
kanssa, joiden mukaan polttoaineen sisältämä rikki korreloi positiivisesti ja vahvasti hiuk-  
kaspäästön sisältämän sulfaatin ja orgaanisen aineksen massan kanssa. Mustan hiilen  
massan huomattiin puolestaan riippuvan esimerkiksi moottorityypistä.

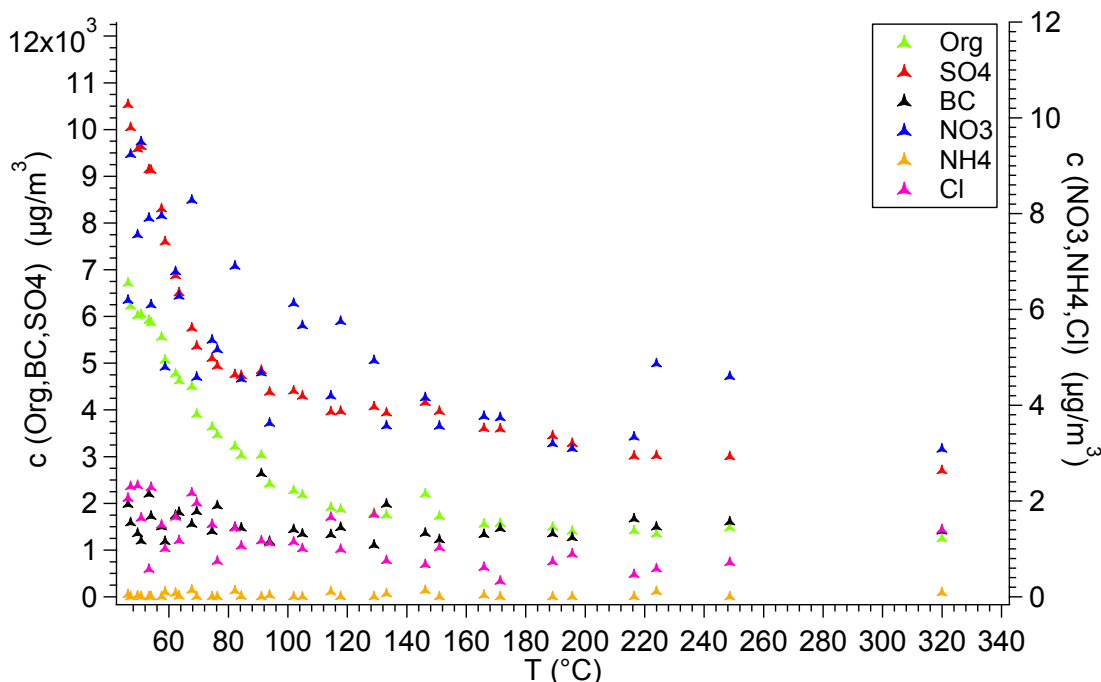
Kuuden huomioidun kemiallisen komponentin osalta kokonaismassapitoisuus on perus-  
tilanteessa pienin biopolttoaineelle ja suurin HFO:lle 75 %:n kuormalla. Kuvien 5.5 ja  
5.7 kemiallisten komponenttien tarkat massapitoisuudet eri mittaustilanteissa on taulu-  
koitu polttoainekohtaisesti liitteeseen C, josta niitä voi tarkastella yksityiskohtaisemmin.  
Yleisesti ottaen polttoaineen laatu näyttää siis vaikuttavan huomattavasti laivamoottorista  
syntyviin kokonaishiukkaspäästöihin, sillä käytetyistä polttoaineista epäpuhtaimpana pi-  
detty HFO erottuu hyvin selkeästi kokonaismassapitoisuudeltaan muista polttoaineista.

Haihtuvuutta tarkasteltaessa kuvasta 5.5 voidaan havaita, että CS-käsittelyn myötä orgaa-  
nisten yhdisteiden massakonsentraatiot laskevat huomattavasti jokaisella polttoaineella  
verrattuna mitattuihin perustilanteisiin. Dieselukäyttöisen laivamoottorin primääripäästön  
orgaaniset yhdisteet ovat siis suurilta osin haihtuvia 350 °C:n lämpötilassa 75 %:n kuor-  
malla. Vastaavasti CS-käsittelyn ei huomata merkittävästi vähentävän mustan hiilen mää-  
rää, vaan massakonsentraatiot pysyvät melko samankaltaisina päästön lämmittämisestä  
huolimatta. Pienet massakonsentraatioiden laskut mustan hiilen määrässä voivat johtua  
esimerkiksi katalyyttisessä erottimessa tapahtuvista häviöistä. Yleisesti AMS-dataan ei  
ole korjattu katalyyttisessä erottimessa tapahtuvia häviöitä, koska häviökäyrä on hiukkas-  
ten koosta riippuvainen, ja tässä tarkasteltavat kemialliset koostumukset ovat keskiarvoja  
kaikista AMS:n mittaamista hiukkasista. Myös osa sulfaatista haihtuu CS-käsittelyn  
myötä 350 °C:n lämpötilassa. Tämä havaitaan selkeimmin kuvassa 5.5 HFO:n tapauk-  
sessa, mutta liitteen C taulukon 1 perusteella myös muiden polttoaineiden tapauksissa  
sulfaatin määrän nähdään vähenevän CS-käsittelyssä perustilanteisiin verrattuna.

Termodenuuderin avulla tehtyjen lämpötilaramppimittausten perusteella pystytään tar-  
kastelemaan kemiallisten komponenttien haihtuvuutta vielä yksityiskohtaisemmin.  
Koska lämpötilaramppi mitattiin primäärimittauspäivinä kaikkien polttoaineiden tapauk-  
sissa kahdella eri moottorikuormalla, on lämpötilarampeista piirrettyjä kuvia määrälli-  
sesti paljon. Tämän vuoksi lämpötilarampeista on valittu tähän lähemmin tarkasteltavaksi  
primäärimittauspäivältä 75 %:n kuormalla yksi lämpötilaramppi (kuva 5.6), joka on mi-  
tattu käyttäen polttoaineena HFO:ta. Ikäännytetyn päästön kohdalla seuraavassa luvussa



5.4 on toimittu samalla tavalla. Muiden polttoaineiden kahdella eri kuormalla tehdyt lämpötilaramppimittaukset on koottu liitteeseen D, josta niitä voi tarkastella lähemmin.



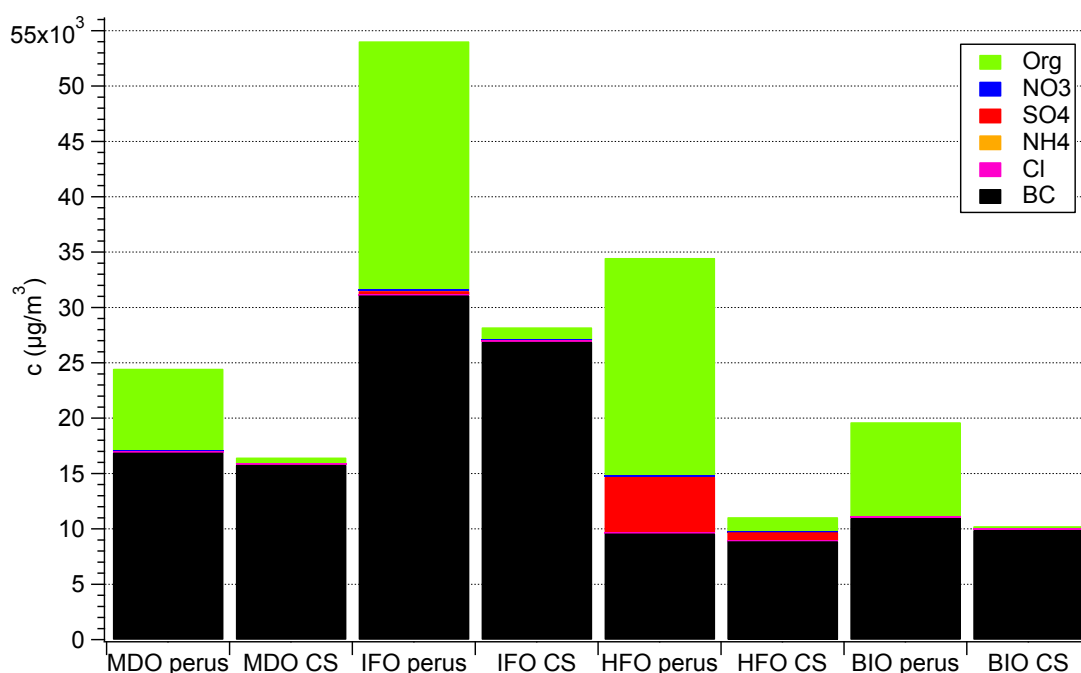
**Kuva 5.6** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan primääripäästön kemiallisten komponenttien haihtuvuus esitettynä lämpötilaramppimittauksen avulla raskaalle polttoöljylle korkeammalla 75 %:n moottorikuormalla. Huomaa, että osalla komponenteista on eri y-akseli kuin toisilla.

Tässä diplomityössä käytetään kaikissa termodenuuderin lämpötilarampeista piirretyissä kuvissa 50 %:n haihtuvuutta tarkasteltaessa vertailukohtana kemiallisten komponenttien massapitoisuutta  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa. Kuvan 5.6 perusteella HFO:lla 75 %:n kuormalla orgaanisten yhdisteiden massapitoisuus on laskenut puoleen aloituslämpötilan ( $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) massapitoisuudesta noin  $76\text{--}82\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa. Edelleen HFO:n tapauksessa sulfaatin massapitoisuus on pienentynyt puoleen noin  $69\text{--}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa. Raskaan polttoöljyn tapauksessa nitraatin haihtuvuuden arvioiminen on haastavaa, koska massakonsentraatiot heiluvat jonkin verran. Heilunnasta huolimatta puolet nitraatin massakonsentraatiosta näyttäisi haihtuneen arvioidusti välillä  $100\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ :tta. Myös Alanen et al. (2017) ovat aiemmin havainneet maakaasumoottorilla tehdyissä tutkimuksissaan mitattavien nitraattipitoisuuksien olevan hyvin hitaita stabiloitumaan ja erityisen herkkiä järjestelmässä tapahtuville muutoksille, kuten lämpötilamuutoksille. Tarkasteltaessa  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilaa huomataan, että mikään mitatuista kemiallisista komponenteista ei ole täysin haihtunut kyseisessä lämpötilassa.

Yleisesti muiden mitattujen polttoaineiden tapauksissa (liite D) puolet orgaanisten yhdisteiden massapitoisuuksista oli haihtunut primääripäästön tapauksessa 75 %:n kuormalla noin lämpötiloissa  $75\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eri polttoaineiden tapauksissa tulee kuitenkin muistaa, että

orgaanisten yhdisteiden ryhmään voi polttoaineesta riippuen kuulua hyvinkin erilaisia orgaanisia yhdisteitä. Owen ja Coley (1995) tutkimusten mukaan bensiinissä olevat hiilivedyt, jotka voivat esiintyä pakokaasussa palamattomina hiilivetyinä ja sisältävät tyypillisesti 4–12 hiiliatomia, haihtuvat noin 30–210 °C:n lämpötilavälillä. MDO:n tapauksessa puolet sulfaatin massapitoisuudesta on haihtunut primääripäästöstä 75 %:n kuormalla arvioidusti lämpötilavälillä 70–85 °C. Vastaavaksi lämpötilaksi IFO:lle saatiin mittausten perusteella puolestaan noin 85–87 °C.

Dieselmoottorilla matalammalla 25 %:n kuormalla mitatut perustilanteiden koostumukset (kuva 5.7) ovat hyvin samankaltaisia kuin korkeammalla kuormalla eli kaikkien neljän polttoaineen tapauksessa orgaaniset yhdisteet ja musta hiili ovat vallitsevat komponentit. Lisäksi myös matalammalla kuormalla HFO:n perusmittaustilanteessa sulfaatin osuus erottuu selvästi muiden polttoaineiden perustilanteisiin verrattuna. Korkeamman kuorman tavoin sulfaatin määrä hiukkasissa kasvaa polttoaineen rikkipitoisuuden kasvaessa.



**Kuva 5.7** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan primääripäästön kemialliset koostumukset eri polttoaineille matalammalla 25 %:n kuormalla perusmittaustilanteissa ja CS-käsittelyn jälkeen mitatuissa tilanteissa esitettynä kuuden kemiallisen komponentin avulla. Huomaa, että y-akseli on eri kuin kuvassa 5.5.

Kirjallisuuslähteen Agrawal et al. (2008) perusteella voidaan olettaa, että hiukkasfaasissa olevan sulfaatin osuus olisi suurempi korkeamman kuorman tapauksessa. Liitteen C taulukoiden 1 ja 2 perusteella voidaankin todeta, että kyseinen olettaus pitää paikkansa suoritetuissa mittauksissa kaikkien muiden polttoaineiden paitsi IFO:n perustilanteen kohdalla. Matalammalla 25 %:n kuormalla mustan hiilen massapitoisuudet ovat puolestaan kaikilla polttoaineilla perusmittaustilanteissa huomattavasti korkeammat kuin korkeammalla moottorikuormalla. Myös Lack ja Corbett (2012) ovat julkaisseet samankaltaisen

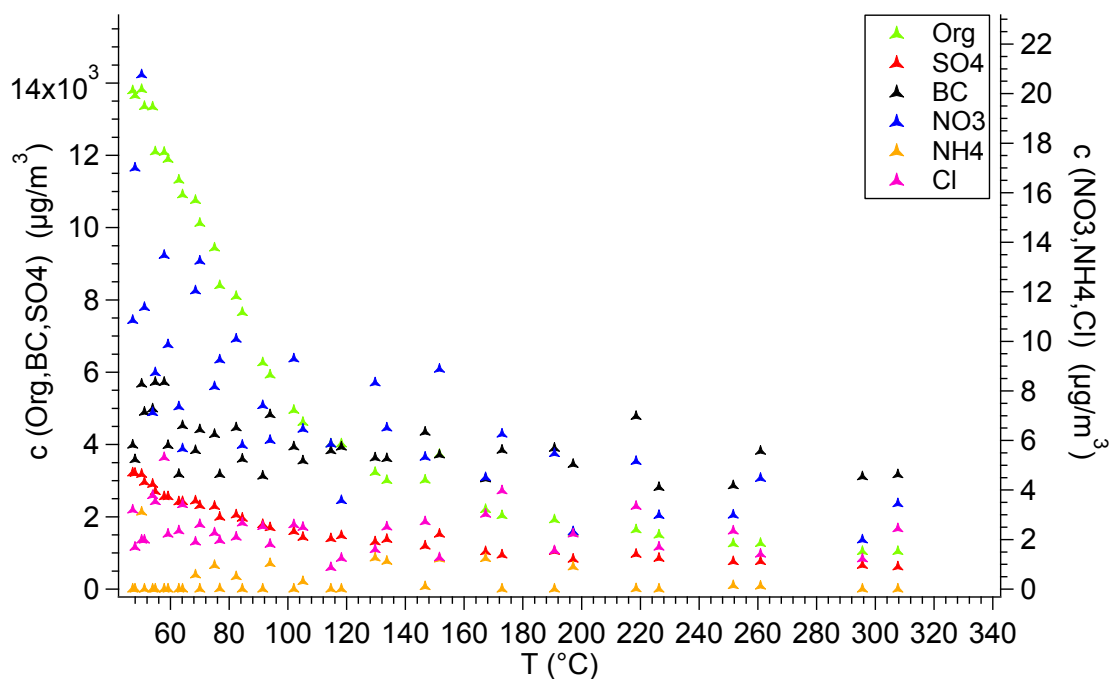
tuloksen kuorman vaikutuksesta mustan hiilen päästöihin. Lack ja Corbett (2012) mukaan matalilla kuormapisteillä laivat saattavat emittoida jopa 50 % enemmän mustaa hiiltä verrattuna niiden suunniteltuun normaaliin moottorikuormaan. Suoritetuissa mittauksissa korkeampaa 75 %:n kuormaa voidaan pitää optimaalisempana käytetyille dieselkäyttöiselle laivamoottorille. Myös tässä työssä aiemmin luvussa 5.1 tarkasteltujen SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan primääripäästön perusjakaumien hiukkaskokojakaumista nähtiin (kuva 5.1), että nokimoodin hiukkaskonsentraatiot olivat kaikilla polttoaineilla korkeammat matalamman kuorman tapauksessa. Mustan hiilen massapitoisuus on matalamman kuorman tapauksessa selkeästi korkein IFO:lla, kun taas korkeamman kuorman tapauksessa korkein mustan hiilen massapitoisuus nähtiin HFO:lla.

MDO:lla, IFO:lla ja BIO:lla orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet perusmittaustilanteissa ovat 25 %:n kuormalla paljon suuremmat kuin korkeammalla kuormalla. HFO:lla puolestaan orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet perustilanteessa ovat samaa luokkaa molemmilla käytetyillä moottorikuormilla. 25 %:n kuormalla perustilanteissa IFO:n kokonaismassapitoisuus on käytetyistä polttoaineista suurin ja biopolttoaineen kokonaismassa vastaavasti korkeamman kuorman kaltaisesti pienin. Mitatuissa perustilanteissa kaikkien muiden polttoaineiden paitsi HFO:n tapauksessa kuudesta määritetystä komponentista koostuvat kokonaismassapitoisuudet ovat huomattavasti pienempiä 75 %:n kuormalla. HFO:lla kokonaismassapitoisuus (kuuden komponentin osalta) on perustilanteessa korkeampi 75 %:n kuormalla.

Matalammalla 25 %:n kuormalla perustilanteita ja CS:n jälkeen mitattuja tilanteita polttoainekohtaisesti verrattaessa kuvasta 5.7 nähdään, että orgaanisten yhdisteiden haihtuvuus on jälleen merkittävää. Jokaisen polttoaineen tapauksessa CS-käsittely vähentää orgaanisten yhdisteiden määrää perustilanteeseen verrattuna vähintään kymmenesosaan. Liitteen C taulukosta 2 nähdään, että matalammalla 25 %:n moottorikuormalla nitraatin massapitoisuudet laskevat CS-käsittelyn jälkeen suurin piirtein puoleen kaikilla polttoaineilla kunkin polttoaineen perusmittaustilanteeseen verrattuna. Nitraatin tavoin myös osa sulfaateista haihtuu CS-käsittelyssä, ja sulfaatin massapitoisuudet pienenevät kaikilla polttoaineilla CS:n jälkeen tehdyissä mittauksissa. Ammonium- ja kloridi-ionien haihtuvuudesta on kuvien 5.5 ja 5.7 perusteella vaikea todeta mitään, koska havaitut massapitoisuudet kaikkien polttoaineiden tapauksissa molemmilla käytetyillä moottorikuormilla ovat hyvin pieniä.

Kuvaan 5.8 on korkeamman kuorman tavoin valittu lähempään haihtuvuustarkasteluun raskaan polttoöljyn lämpötilaramppimittaus matalammalla 25 %:n kuormalla. HFO:n primääripäästöä 25 %:n kuormalla tutkittaessa nähdään orgaanisten yhdisteiden massapitoisuuden pienentyneen puoleen alkuperäisestä (45 °C:ssa oleva massapitoisuus) noin 85–91 °C:n lämpötilavälillä. Vastaavasti kuvan 5.8 perusteella puolet sulfaatin massapitoisuudesta on haihtunut noin 94–102 °C:n lämpötiloissa. Korkeamman 75 %:n kuorman

tavoin kuvassa 5.8 nitraatin massapitoisuuksissa nähdään paljon vaihteluja, mutta kuitenkin HFO:n tapauksessa nitraatin massapitoisuudesta voidaan arvioida haihtuneen noin puolet lämpötilavälillä 64–72 °C. Liitteestä D nähdään, että muiden polttoaineiden eli MDO:n, IFO:n ja BIO:n tapauksissa primääripäästöä 25 %:n kuormalla lämmitettäessä orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet pienenevät puoleen noin 81 – 95 °C:n lämpötiloissa. Vastaavasti sulfaatin kohdalla massapitoisuudet puolittuvat noin lämpötilavälillä 57–110 °C.



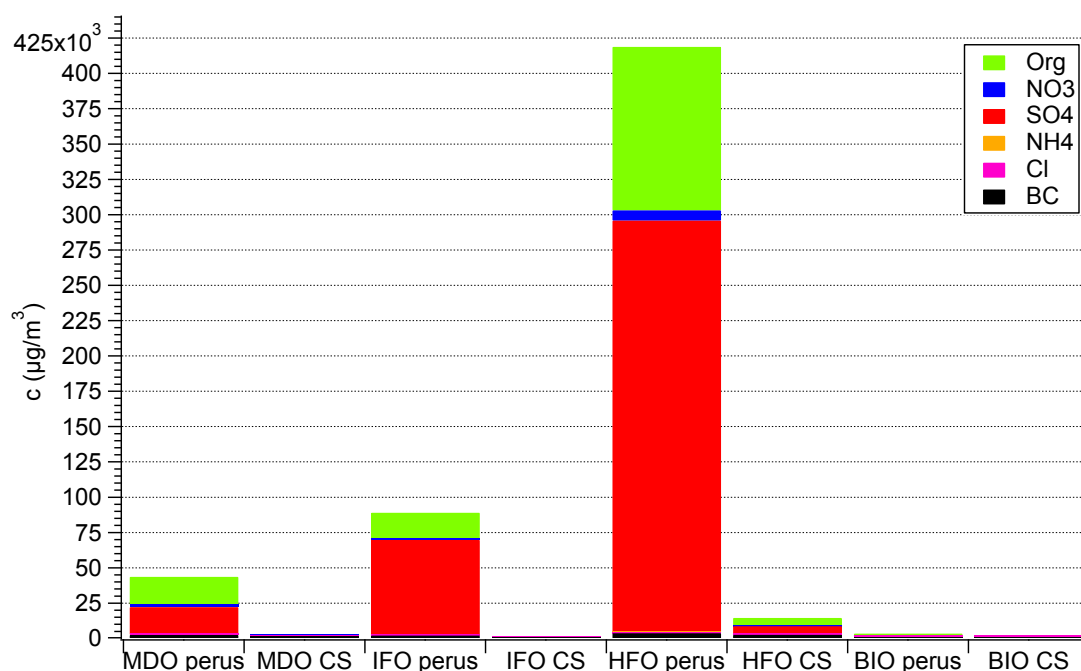
**Kuva 5.8** SEA-EFFECTS BC-projektin mittauskampanjan primääripäästön kemiallisten komponenttien haihtuvuus esitettynä lämpötilaramppimittauksen avulla raskaalle polttoöljylle matalammalla 25 %:n moottorikuormalla. Huomaa, että osalla komponenteista on eri y-akseli kuin toisilla.

Kuormasta riippumatta primääripäästön tapauksessa raskaalla polttoöljyllä puolet orgaanisten yhdisteiden, nitraatin ja sulfaatin massapitoisuudesta on haihtunut ennen kuin termodenuuderin lämpötila saavuttaa noin lämpötilan 120 °C. Swanson ja Kittelson (2010) määritysten mukaan yhdistettä voidaan pitää kohtalaisesti haihtuvana (SV), jos kyseiset aerosolihiukkaset haihtuvat muutaman sekunnin kuluessa 300 °C:n lämpötilassa kokonaan. Verrattaessa 50 %:n haihtuvuutta orgaanisten yhdisteiden, nitraatin ja sulfaatin välillä eri kuormien kesken huomataan, että tulokset eroavat jonkin verran toisistaan. HFO:n primääripäästön tapauksessa 25 %:n kuormalla nitraatti on helpoiten haihtuva komponentti ja sulfaatti vähiten herkkä haihtumaan. Orgaanisten yhdisteiden haihtuvuuden todettiin olevan kahden edellä mainitun komponentin välillä. Samankaltaisen tuloksen kemiallisten komponenttien haihtumisjärjestyksestä ovat julkaisseet Huffman et al. (2009a), joiden mukaan nitraatti haihtui voimakkaasti jo alle 50 °C:n lämpötiloissa ja sulfaatti puolestaan vasta noin 150 °C:n lämpötiloissa. Huffman et al. (2009a) tekemä tutkimus on

mitattu ulkoilmasta, kuten myös suurin osa muista kemiallisten komponenttien haihtuvuuteen liittyvästä tieteellisestä tutkimuksesta. Ulkoilmasta tehdyt mittaukset eivät ole täysin vertailtavia suoraan päästölähteestä tehtyjen mittausten kanssa, mutta ilmakehästä suoraan mitattujen kemiallisten komponenttien haihtuvuuksia voidaan kuitenkin harkitusti soveltaa moottoripäästön komponenttien haihtuvuuteen. 75 %:n kuormalla HFO:n primääripäästön tapauksessa kemiallisten komponenttien haihtumisjärjestys kuitenkin poikkeaa matalamman kuorman haihtumisjärjestyksestä. Kolmesta edellä vertaillusta kemiallisesta komponentista (Org, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>) 75 %:n kuormalla sulfaatti näyttäisi olevan helpoiten haihtuva komponentti ja nitraatti puolestaan vähiten herkkä haihtumaan.

## 5.4 Ikäännytetyn päästöaerosolin haihtuvuus komponenteittain

Tässä luvussa tarkastellaan molemmille käytetyille kuormille samat mittaustilanteet kuin edellisessä luvussa primääripäästölle, mutta tutkittavana päästöaerosolina on PAM-kammion avulla ikäännytetty pakokaasupäästö. Kuvat 5.9 ja 5.11 kuvaavat ikäännytetyn päästöaerosolin koostumusta perustilanteissa ja CS:n jälkeen mitatuissa tilanteissa kaikki neljä polttoainetta huomioiden. Kaikki kuvan 5.9 mittaustilanteet ovat suoritettu 75 %:n moottorikuormalla ja puolestaan kuvan 5.11 mittaukset 25 %:n kuormalla.



**Kuva 5.9** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästöaerosolin kemialliset koostumukset eri polttoaineille korkeammalla 75 %:n kuormalla perusmittaustilanteissa ja CS-käsittelyn jälkeen mitatuissa tilanteissa esitettynä kuuden kemiallisen komponentin avulla. Pakokaasupäästö on ikäännytetty kaikissa perustilanteissa ja CS:n läpi mitatuissa tilanteissa PAM-kammion 230 V:n jännitteellä paitsi BIO:n perustilanteessa käytetty jännite on 190 V.

Verrattaessa tämän luvun palkkikuvia edellisen luvun 5.3 kuviin (kuvat 5.5 ja 5.7) on huomattava, että y-akselit ovat suuruusluokaltaan erilaiset. Kuvan 5.9 kaikissa mittaustilanteissa on käytetty päästön ikäännyttämiseen 230 V:n jännitettä PAM-kammiossa paitsi BIO:n perustilanteessa, jolloin käytetty jännite oli 190 V. Täten verrattaessa esimerkiksi kuvan 5.9 eri polttoaineiden perustilanteita keskenään tulee pitää mielessä, että päästön valokemiallinen ikä on hieman alhaisempi muihin mittaustilanteisiin verrattuna BIO:n perustilanteessa.

Edellisen luvun primääripäästön tapauksessa huomattiin, että kuormasta riippumatta orgaaniset yhdisteet ja musta hiili olivat kaikilla käytetyillä polttoaineilla perustilanteissa mitatuista komponenteista hallitsevimpia pakokaasupäästöissä. Ainoastaan HFO:n tapauksessa perusmittaustilanteessa 75 %:n kuormalla mitattu sulfaattipitoisuus on suurempi kuin mitattu mustan hiilen massapitoisuus (kuva 5.5). Ikäännytetyn päästöaerosolin perustilanteita 75 %:n kuormalla tarkasteltaessa (kuva 5.9) huomataan, että kuudesta määritellystä komponentista sulfaatti on hallitsevin komponentti IFO:n ja HFO:n tapauksissa. MDO:n tapauksessa perusmittaustilanteessa orgaanisten yhdisteiden ja sulfaatin massapitoisuudet ovat lähes yhtä suuret. Kuvasta 5.9 sekä liitteen C taulukosta 3 nähdään myös, että biopolttoaineelle mitattu sulfaatin massapitoisuus (noin  $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) on pienemmästä ikäännytyksajasta huolimatta huomattavan pieni verrattuna muiden polttoaineiden perusmittaustilanteiden sulfaatin massapitoisuuksiin, jotka olivat noin  $19698 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MDO),  $67629 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (IFO) ja  $291947 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (HFO). Primääripäästön tapauksessa vastaavat sulfaatin massapitoisuudet samalla 75 %:n kuormalla olivat perusmittaustilanteissa noin  $66 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MDO),  $290 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (IFO),  $16338 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (HFO) ja  $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (BIO). Ikäänntyneen päästöaerosolin hiukkaset sisältävät siis huomattavasti suuremman määrän sulfaattia kuin primääripäästön hiukkaset.

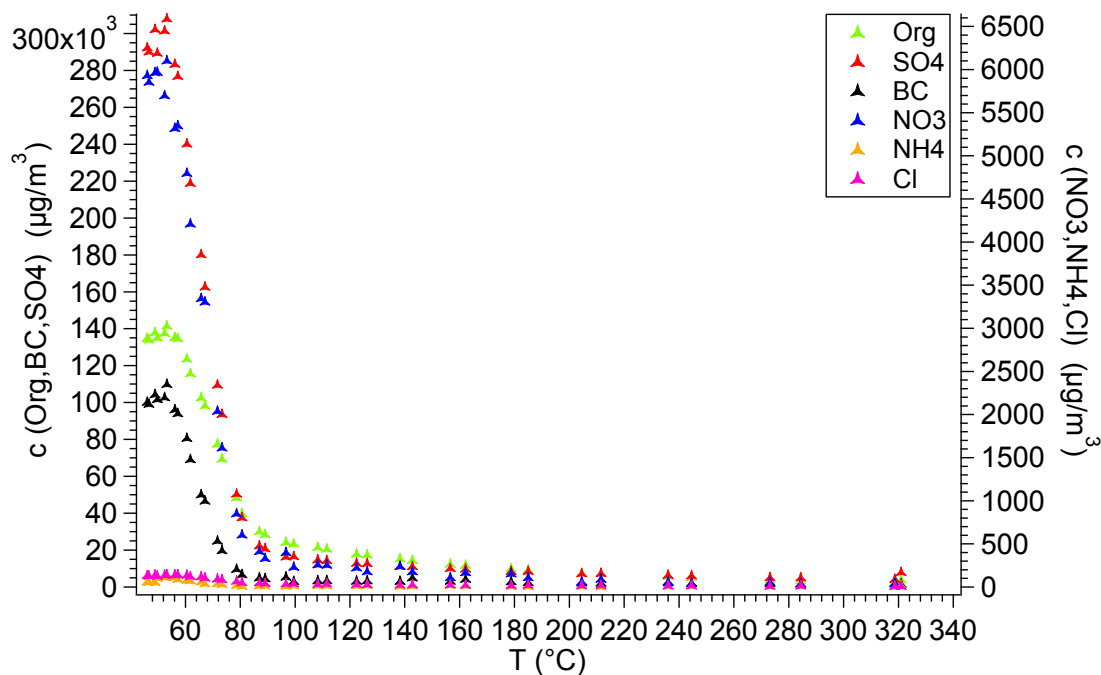
Edelleen 75 %:n kuormalla primääripäästön ja ikäännytetyn päästöaerosolin kemiallisia koostumuksia keskenään polttoainekohtaisesti verrattaessa (kuvat 5.5 ja 5.9 sekä liite C) perustilanteissa orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet ovat merkittävästi suuremmat ikäännytetylle päästölle kaikkien polttoaineiden tapauksissa. Aerosolipäästön ikäännyttäminen PAM-kammiossa aikaansaa siis reaktiota, jossa alun perin kaasumaiset orgaaniset yhdisteet hapettuvat ja siirtyvät hapettumisen seurauksena alentuneen höyrynpaineensa vuoksi hiukkasfaasiin. Lisäksi myös nitraatin massapitoisuudet ovat huomattavasti korkeammat ikäänntyneen päästöaerosolin tapauksessa perustilanteissa kaikilla polttoaineilla. Primääripäästön ja ikäännytetyn päästön perusmittaustilanteita verrattaessa suurin nitraatin massapitoisuuden kasvu havaitaan MDO:lla verrattuna IFO:n ja HFO:n, joiden valokemiallinen ikäännytyisaika oli samanlainen MDO:n kanssa. Alanen et al. (2017) ovat tutkineet maakaasua polttoaineenaan käyttävän moottorin hiukkaspäästöjä kahdella eri moottorikuormalla käyttäen erilaisia pakokaasun jälkikäsittelymenetelmiä. Tässä diplomityössä tutkitun dieselmoottoripäästön tavoin myös maakaasumoottorilla tehdyissä tutkimuksissa orgaanisten yhdisteiden, sulfaatin ja nitraatin massapitoisuuksien

nähtiin kaikissa tutkituissa tilanteissa olevan merkittävästi suurempia ikäännytyssä päästössä kuin primääripäästössä.

Korkeammalla 75 %:n kuormalla ikäännytetyn päästön perustilanteita verrattaessa HFO:n kuuden komponentin kokonaismassapitoisuus edelleen suurin, kuten havaittiin jo primääripäästön tapauksessa samalla kuormalla. Vaikka biopolttoaineella päästön ikäännytyisaika oli hieman muita polttoaineita pienempi, voidaan biopolttoaineen hiukkaspäästön sanoa silti olevan kokonaismassapitoisuudeltaan pienin, koska ikäännytyssajat eivät poikkea kuitenkaan merkittävästi toisistaan. Ylipäättään kuudesta komponentista koostuvien kokonaismassapitoisuuksien kasvaminen PAM-kammiossa tapahtuvan päästön ikääntymisen vuoksi on huomattavaa, kun perustilanteita verrataan primääripäästön ja ikäännytetyn päästäaerosolin kesken. MDO:lla, IFO:lla ja HFO:lla kokonaismassapitoisuudet vähintään kymmenkertaistuvat PAM-kammiossa tapahtuvan ikäännytyksen myötä 75 %:n kuormalla. IFO:lla muutos on edellä mainituista polttoaineista suurin eli ikäännytetyn päästön kokonaismassapitoisuus perustilanteessa on yli 20-kertainen verrattuna vastaavaan primääripäästön tapauksessa. Biopolttoaineella PAM-kammiossa 190 V:n jännitteellä ikäännytetyn päästön osuus on kuitenkin alle kaksinkertainen verrattuna biopolttoaineen primääripäästöön perustilanteessa.

Ikäännytetyn päästön perustilanteita ja CS:n jälkeen mitattuja tilanteita verrattaessa kuvasta 5.9 nähdään, että myös ikäännytetyn päästön tapauksessa sulfaatti ja orgaaniset yhdisteet haihtuvat voimakkaasti CS:n 350 °C:n vakiolämpötilassa kaikilla polttoaineilla. Nitraatin haihtuvuutta on vaikea nähdä sen suhteellisen pienen massapitoisuuden vuoksi kuvasta 5.9, mutta liitteen C taulukosta 3 voidaan havaita nitraatin massapitoisuuksien selkeä vähenemä CS-käsittelyn myötä kaikilla polttoaineilla. Edellä esitettyihin kemiallisten komponenttien haihtuvuuksiin tulee jälleen biopolttoaineen tapauksessa suhtautua pienellä varauksella, koska päästön ikäännytyssajat ovat hieman erilaiset perusmittaustilanteessa ja CS:n jälkeen mitatussa tilanteessa.

Primääripäästön tavoin ikäännytetyn päästön tapauksessa termodenuuderin avulla mitatuista lämpötilarampeista tarkempaan tarkasteluun on valittu raskaan polttoöljyn haihtuvusrampit molemmilla kuormilla. Kuvassa 5.10 on esitetty HFO:lle mitattu lämpötilaramppi 75 %:n kuormalla. Kuvassa 5.10 HFO:ta polttoaineena käytettäessä ikäännytetyn päästäaerosolin tapauksessa 75 %:n moottorikuormalla puolet sulfaatin massapitoisuudesta on haihtunut noin lämpötilassa 67–71 °C verrattuna 45 °C:n lämpötilassa olleeseen sulfaatin massapitoisuuteen. Vastaavasti nitraatin massapitoisuuden nähdään kuvassa 5.10 puolittuvan sulfaatin kanssa melko samalla lämpötilavälillä (67–70 °C). Orgaanisten yhdisteiden massapitoisuuden nähdään puolittuvan puolestaan noin 74 °C:n lämpötilassa. MDO:n, IFO:n ja BIO:n tapauksissa (liite D) voidaan kootusti sanoa, että puolet orgaanisten yhdisteiden massasta on haihtunut noin lämpötilavälillä 62–104 °C. Vastaavasti sulfaatin ja nitraatin massapitoisuus on puolittunut arvioidusti lämpötilaväleillä 60–90 °C ja 57–94 °C. Liitteen D kaikki lämpötilaramppikuvat ikäännytetystä päästöstä ovat tilanteista, jolloin PAM-kammion jännite oli mittaustilanteessa 230 V.



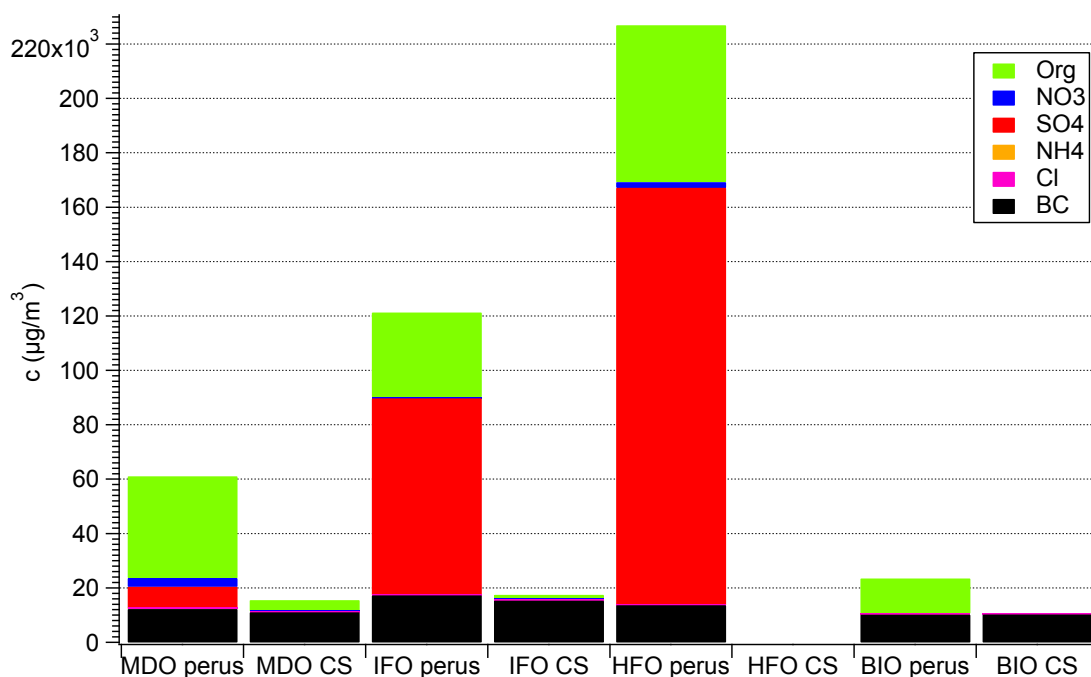
**Kuva 5.10** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästäaerosolin kemiallisten komponenttien haihtuvuus esitettynä lämpötilaramppimittauksen avulla raskaalle polttoöljylle korkeammalla 75 %:n moottorikuormalla. Huomaa, että osalla komponenteista on eri y-akseli kuin toisilla. Lämpötilaramppi on mitattu tilanteessa, jolloin pakokaasupäästö on ikäännytetty PAM-kammion 230 V:n jännitteellä.

Kuvassa 5.11 on esitetty kuvaa 5.9 vastaavat tilanteet ikäännytetylle päästäaerosolille, mutta käyttäen matalampaa 25 %:n moottorikuormaa. Kemiallista koostumusta lämmitetyn CS:n jälkeen ei valitettavasti ole saatavilla HFO:lle epäonnistuneen mittauksen vuoksi. Kuvassa 5.11 esitetyissä mittaustilanteissa päästö on ikäännytetty PAM-kammion jännitteellä 230 V kaikissa muissa paitsi HFO:n perusmittaustilanteessa, jolloin käytetty jännite oli 190 V. Kuvasta 5.11 havaitaan, että sulfaatin osuus on perusmittaustilanteessa suurin kaikista mitatuista komponenteista IFO:lla ja HFO:lla (HFO:lla huomattava sulfaatti-osuus pienemmästä ikäännytyksajasta huolimatta), mikä havaittiin myös korkeammalla kuormalla. Biopolttoaineen tapauksessa ikäännytetyn päästön hiukkaset sisältävät jälleen muihin polttoaineisiin verrattuna vähäisen määrän sulfaattia (noin  $129 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Muiden polttoaineiden sulfaattipitoisuudet perustilanteissa (liite C taulukko 4) ovat matalammalla 25 %:n kuormalla ikäännytetylle päästäaerosolille noin  $8123 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MDO),  $72414 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (IFO) ja  $153441 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (HFO). Jälleen primääripäästölle vastaavat perustilanteiden sulfaattimassapitoisuudet samalla kuormalla ovat merkittävästi alhaisemmat eli  $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (MDO),  $385 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (IFO),  $5110 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (HFO) ja  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (BIO).

75 %:n kuorman tavoin myös alemmalla kuormalla orgaanisten yhdisteiden massapitoisuus hiukkasissa on ikäännytetyllä päästöllä suurempi kuin vastaavalla primääripäästöllä perustilanteissa kaikkien polttoaineiden tapauksissa (kuvat 5.7 ja 5.11 sekä liite C). Samankaltainen massapitoisuuksien kasvu huomataan myös nitraatin tapauksessa kaikilla polttoaineilla. Kuten korkeammallakin kuormalla, nitraatin massapitoisuuksien ero on



suurin perustilanteessa primääripäästön ja ikäänntyneen päästön välillä MDO:n tapauksessa verrattuna IFO:n ja BIO:n kanssa, joiden ikäännytysaika oli samanlainen MDO:n kanssa. Verrattaessa ikäännytetystä päästöstä tehtyjä perusmittauksia eri kuormien kesken polttoainekohtaisesti huomataan, että MDO:n ja IFO:n tapauksessa nitraatin massapitoisuudet ovat 25 %:n kuorman tapauksessa noin kaksinkertaiset verrattuna 75 %:n kuormaan. Vastaava vertailu ei ole järkevää biopolttoaineen ja HFO:n tapauksissa, koska ikäännytysajat eroavat ikäännytetyn päästön perustilanteissa eri kuormien välillä. Luvun 5.3 primääripäästön tapauksessa nitraatin massapitoisuudet olivat MDO:n, IFO:n ja BIO:n perustapauksissa korkeammat 25 %:n kuormalla. Toisaalta HFO:n tapauksessa nitraatin massapitoisuus perustilanteessa oli korkeampi 75 %:n kuormalla primääripäästölle.

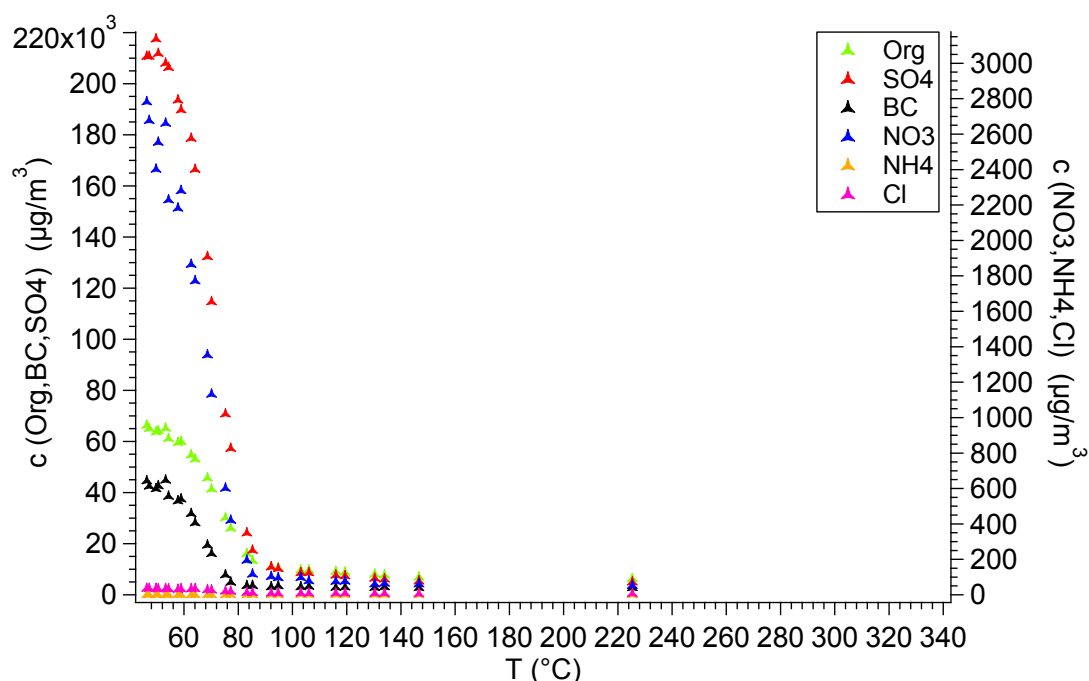


**Kuva 5.11** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästöaerosolin kemialliset koostumukset eri polttoaineille matalammalla 25 %:n kuormalla perusmittaustilanteissa ja CS-käsittelyn jälkeen mitatuissa tilanteissa esitettynä kuuden kemiallisen komponentin avulla. Huomaa, että y-akseli on eri kuin kuvassa 5.9. Pakokaasupäästö on ikäännytetty kaikissa perustilanteissa ja CS:n läpi mitatuissa tilanteissa PAM-kammion 230 V:n jännitteellä paitsi HFO:n perustilanteessa käytetty jännite on 190 V. Epäonnistuneen mittauksen vuoksi kemiallista koostumusta lämmitetyn CS:n jälkeen ei ole saatavilla HFO:lle.

25 %:n kuormalla primääripäästön ja ikäännytetyn päästöaerosolin perusmittaustilanteita polttoainekohtaisesti verrattaessa mitattu kokonaismassapitoisuus on MDO:lla ja IFO:lla yli kaksinkertainen ikäännytetylle päästöaerosolille, kun PAM-kammiossa käytetty jännite päästön ikäännyttämiseksi oli 230 V. Kokonaismassapitoisuuden muutos on kuitenkin suurin HFO:lle, vaikka pakokaasupäästön ikäännytysaika olikin hieman muita polttoaineita alhaisempi HFO:lle. HFO:lla ikäännytetyn päästön kokonaismassapitoisuus on

25 %:n kuormalla yli kuusinkertainen verrattuna primääripäästön perustilanteeseen. Pienin kokonaismassapitoisuuden muutos nähdään jälleen puolestaan biopolttoaineella, jolla PAM-kammion 230 V:n jännitteellä ikäännytetyn päästön kokonaismassapitoisuus perustilanteessa on vain hieman suurempi (noin 1,2-kertainen) kuin primääripäästön perustilanteen kokonaismassapitoisuus 25 %:n kuormalla.

Ikäännytetyn pakokaasupäästön haihtuvuutta tarkasteltaessa kuvasta 5.11 ja liitteen C taulukosta 4 nähdään, että 25 %:n kuormalla MDO:n kokonaismassapitoisuus laskee lähes neljäsosaan, IFO:n lähes seitsemäsosaan ja BIO:lla noin puoleen perustilanteita ja CS:n jälkeen mitattuja tilanteita verrattaessa. Tarkemmin kemiallisia komponentteja tarkasteltaessa huomataan jälleen, että orgaanisten yhdisteiden, sulfaatin ja nitraatin massakonsentraatioiden pieneneminen CS-käsittelyn myötä on hyvin huomattavaa kaikkien kolmen (MDO, IFO ja BIO) polttoaineen kohdalla. Mustan hiilen massapitoisuudet pysyvät melko samankaltaisina perustilanteita ja CS:n jälkeen mitattuja tilanteita verrattaessa edellä mainittujen polttoaineiden tapauksissa. Tämä tulos on oletettava, sillä mustan hiilen haihtumislämpötila on huomattavasti korkeampi käytettyyn CS:n lämpötilaan verrattuna. Kuvassa 5.12 on kuvattu ikäännytetystä päästöstä mitattu lämpötilaramppi HFO:lle 25 %:n kuormalla.



**Kuva 5.12** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästöaerosolin kemiallisten komponenttien haihtuvuus esitettynä lämpötilaramppimittauksen avulla raskaalle polttoöljylle matalammalla 25 %:n moottorikuormalla. Huomaa, että osalla komponenteista on eri y-akseli kuin toisilla. Lämpötilaramppi on mitattu tilanteessa, jolloin pakokaasupäästö on ikäännytetty PAM-kammion 230 V:n jännitteellä.

Käytettäessä HFO:ta polttoaineena ikäänntyneen päästön orgaanisten yhdisteiden massasta puolet on haihtunut noin lämpötilavälillä 70–75  $^{\circ}\text{C}$ , kun moottorikuorma on 25 %. Lisäksi

kuvasta 5.12 nähdään, että matalammalla kuormalla HFO:lla ikääntyneen päästön tapauksessa nitraatin massasta noin puolet on haihtunut 64–69 °C:n lämpötilavälillä ja vastavasti sulfaatin noin 70 °C:n lämpötilassa. Muiden polttoaineiden eli MDO:n, IFO:n ja BIO:n lämpötilaramppimittauksista (liite D) huomataan, että ikääntyneen päästön tapauksessa 25 %:n moottorikuormalla orgaanisten yhdisteiden massapitoisuus puolittuu kootusti noin lämpötilavälillä 67–123 °C, sulfaatin noin lämpötilavälillä 61–127 °C ja nitraatin 59–120 °C.

HFO:lla ikäännytetyn päästön tapauksessa molemmilla moottorikuormilla (25 % ja 75 %) orgaanisten yhdisteiden, sulfaatin ja nitraatin 50 %:n haihtuvuutta kuvaavat lämpötilat ovat melko alhaisia (noin alle 75 °C kaikille kemiallisille komponenteille) ja keskenään hyvin lähellä toisiaan. Aikaisemmin Alanen et al. (2017) ovat määritelleet PAM-kammiion avulla ikäännytetylle maakaasumoottoripäästölle sen sisältämien kemiallisten komponenttien haihtuvuutta. Tutkimusten mukaan puolet tarkastellun komponentin massapitoisuudesta oli haihtunut TD-lämpötilarampin aikana orgaanisten yhdisteiden tapauksessa lämpötilavälillä 84–123 °C sekä sulfaatin ja nitraatin tapauksissa lämpötilaväleillä 162–187 °C ja 65–91 °C. Aiemmin mainittujen Huffman et al. (2009a) tekemien ulkoilmamittausten tavoin myös Alanen et al. (2017) mittaustulosten mukaan nitraatin haihtumislämpötila on alhaisin ja sulfaatin suurin kolmesta edellä mainitusta komponentista. Lisäksi Alanen et al. (2017) huomasivat ikääntyneen päästön koostumuksen ja haihtuvuuden riippuvan moottorikuormasta sekä käytetystä katalyytistä ja sen lämpötilasta. Tämän diplomityön tulokset ikäännytetyn dieselmoottoripäästön 50 %:n haihtuvuudesta komponenteittain ovat orgaanisten yhdisteiden ja nitraatin osalta melko samankaltaisia Alanen et al. (2017) määrittämien haihtuvuuslämpötilojen kanssa. Toisaalta tämän työn ikäännytyksessä päästössä esiintyvän sulfaatin 50 %:n haihtuvuuslämpötila on kuitenkin huomattavasti alhaisempi esimerkiksi Alanen et al. (2017) määrittämään lämpötilaväliin (162–187 °C) verrattuna.

## 5.5 Lähempi tarkastelu mustalle hiilelle

Epätäydellisessä palamisessa syntyvää kuumankestävää mustaa hiiltä pidetään aina primäärisenä päästönä. Täten mustan hiilen pitoisuudet mitatessa ilman PAM-kammiota ja sen kanssa pitäisi mittaustulosten mukaan olla yhtenevät eli primääripäästöstä ja ikääntyneestä päästöstä mitatut mustan hiilen massapitoisuudet pitäisivät olla mittaustarkkuuden rajoissa samat tietyllä valitulla moottorikuormalla. Mustaa hiiltä ei siis muodostu lisää PAM-kammion valokemiallisissa reaktioissa.

Tässä työssä lukujen 5.3 ja 5.4 mittaustulokset ovat muilta osin peräisin AMS-datasta, mutta palkkikuvien (kuvat 5.5, 5.7, 5.9 ja 5.11) kaikki mustan hiilen mittaustulokset ovat peräsin etalometridatasta (mittalaite AE33, kts. liite B), sillä sen todettiin olevan tuloksia käsitellessä edustavampaa AMS-dataan verrattuna. Kaikissa esitetyissä termodenuuderin lämpötilarampeissa mustan hiilen mittaustulokset ovat kuitenkin peräisin AMS-datasta, sillä kyseisiä arvoja ei pystynyt määrittämään etalometridatasta.

Tämän diplomityön tuloksia tarkasteltaessa (esimerkiksi liite C) huomataan, että samalla moottorikuormalla mitattuja primääripäästön ja ikääntyneen päästön perustilanteita mustan hiilen osalta verrattaessa mittaus tulokset poikkeavat välillä huomattavastikin toisistaan. Korkeammalla 75 %:n kuormalla perustilanteita polttoainekohtaisesti verrattaessa mustan hiilen massapitoisuudet ovat ikääntyneelle päästölle matalampia HFO:n ja BIO:n tapauksissa primääripäästöön verrattuna. Vastaavasti MDO:n ja IFO:n tapauksissa mustan hiilen massapitoisuudet ovat ikääntyneelle päästölle korkeammat tarkastelluissa perustilanteissa. Matalammalla 25 %:n kuormalla perustilanteissa primääripäästöä ja ikäännyttää päästöä verrattaessa mustan hiilen massapitoisuudet ovat ikääntyneelle päästölle matalammat MDO:n, IFO:n ja BIO:n perustapauksissa. Samalla kuormalla HFO:n perustilanteita verrattaessa mustan hiilen massapitoisuus on puolestaan suurempi ikääntyneen päästön tapauksessa.

Epätyypillistä muutosta mustan hiilen massapitoisuuksissa primääripäästön ja ikääntyneen päästön perusmittaus tilanteiden välillä voidaan siis pitää tietynlaisena mittausvirheenä valituista mittausmenetelmistä johtuen. Myös Timonen et al. (2017) ovat aiemmin tutkimuksissaan havainneet mustan hiilen massakonsentraatioiden eroavan jonkin verran toisistaan verrattaessa primääripäästön massapitoisuuksia ja PAM-kammion läpi kulkeeneen näytteen eli ikäännytetyn päästön mustan hiilen massapitoisuuksiin. Esimerkiksi tiettyjä polttoaineita käytettäessä mitatut mustan hiilen massakonsentraatiot olivat pienempiä ikäännytetylle päästölle kuin primääripäästölle. Tämän tuloksen todettiin luultavimmin johtuvan hiukkashäviöistä PAM-kammion sisällä. Kirjallisuuden mukaan pienimmät hiukkaset aiheuttavat suurimmat häviöt PAM-kammiossa (Karjalainen et al., 2016). PAM-kammion häviöt ovat hyvin todennäköisesti yksi virhettä aiheuttava tekijä myös tämän työn poikkeaviin primääripäästön ja ikääntyneen päästön mustan hiilen massapitoisuuksiin.

Kuten aiemmin jo todettiin, musta hiili alkaa haihtua vasta huomattavasti tässä työssä käytettyjä kuumennuslämpötiloja korkeammassa lämpötiloissa (esimerkiksi Jennings et al., 1994). Tarkastellessa tässä työssä esitettyjä termodenuuderin avulla mitattuja lämpötilaramppeja kuitenkin huomataan, että etenkin ikääntyneelle päästölle (kuvat 5.10 ja 5.12 sekä liite D) piirretyissä rampeissa mustan hiilen massapitoisuudet näyttävät epätyypillisesti laskevan lämpötilan kasvaessa. Primääripäästön tapauksessa mustan hiilen massapitoisuudet pysyvät paremmin samalla tasolla lämpötilaramppien aikana kaikkien polttoainelajien tapauksissa. Tässä työssä lämpötilaramppikuvissa esitetyt mustan hiilen mittaus tulokset ovat peräisin AMS-datasta.

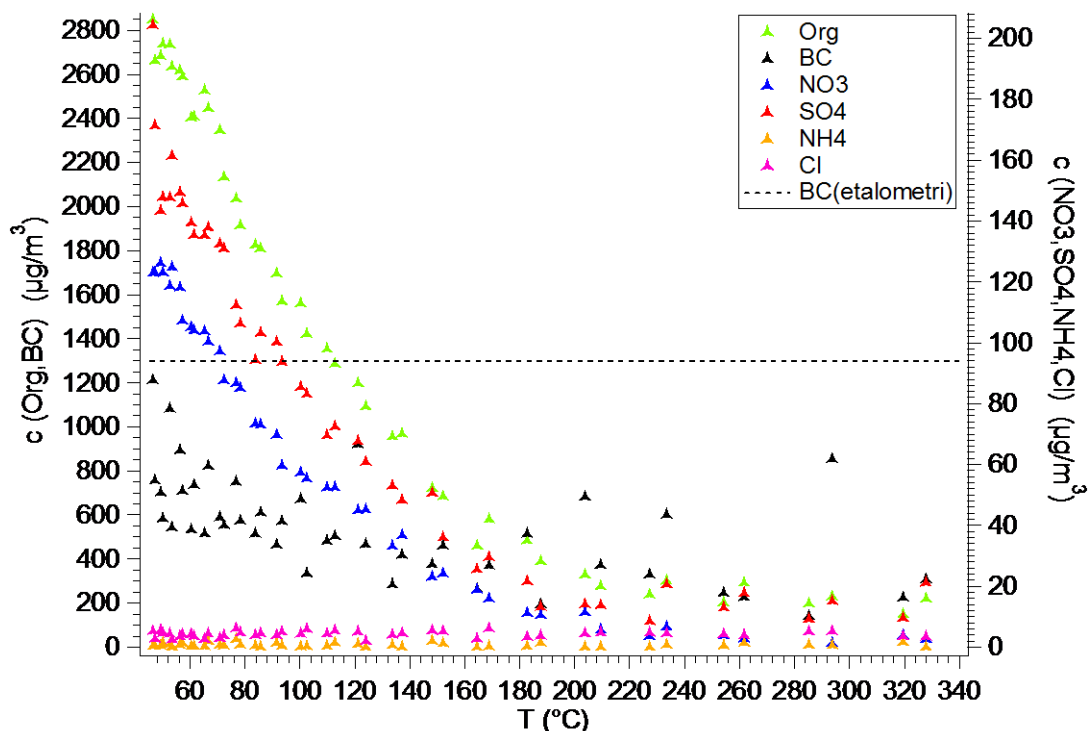
Artikkelissaan Timonen et al. (2017) tuovat esille PAM-kammion hiukkashäviöiden lisäksi muitakin virhelähteitä, jotka saattavat vaikuttaa mittaus tuloksiin mitattaessa aerosolimassaspektrometrillä PAM-kammion jälkeen. AMS-mittalaitteen havainnointitehokkuus on mitattavien hiukkasten koosta riippuva. Aerodynaamisen linssin rajoitteista johtuen hiukkaskooltaan 50 nm pienempiä hiukkasia ei havaita tehokkaasti SP-AMS:lla. Tutkimuksessaan Timonen et al. (2017) päättelivät yhden käytetyn polttoaineen kohdalla

havaitun mustan hiilen massapitoisuuden kasvun PAM-kammion jälkeen tehdyissä mitauksissa verrattuna primääripäästöön osittain selittyvän sekundäärisen orgaanisen aerosolin aikaansaamalla hiukkasten keskikoon kasvulla PAM-kammiossa. Heikosti haihtuvien yhdisteiden muodostumisen PAM-kammiossa ja tiivistymisen nokihiukkasten pinnalle pääteltiin siis kasvattavan nokihiukkasten aerodynaamista kokoa. Täten suurempaan kokoon kasvaneet nokihiukkaset havaitaan tehokkaammin SP-AMS:lla eli mustan hiilen havainnointitehokkuus kasvaa.

Aerosolimassaspektrometrin mustan hiilen havainnointitehokkuuden kasvu on myös yksi hyvin todennäköinen syy tämän työn epätavallisiin lämpötilaramppituloksiin. Tällöin AMS havaitsisi tehokkaammin PAM-kammiossa heikosti haihtuvien yhdisteiden tiivistymisestä johtuen keskikooltaan kasvaneet mustahiilihiukkaset termodenuuderin matalilla lämpötiloilla, kun mustahiilihiukkasten koko ei ole lämpötilarampin matalissa lämpötiloissa ehtinyt vielä pienentyä haihtumisesta johtuen.

Timonen et al. (2017) havaitsivat mustan hiilen massakonsentraation kasvun PAM-kammion jälkeen pelkästään yhden polttoaineen tapauksessa, jonka sekundääriaerosolin muodostuspotentiaali oli korkein eli hiukkaskoon kasvun oletetaan olevan huomattavinta PAM-kammiossa verrattuna muihin käytettyihin polttoaineseoksiin. Tämä havainto sopii hyvin yhteen tämän työn tulosten kanssa, sillä ikääntyneen päästön tapauksessa eri polttoaineille mitattuja lämpötilaramppeja vertailtaessa kummallakin kuormalla biopolttoaineelle mitatut mustan hiilen massapitoisuudet muuttuvat suhteellisesti lämpötilarampin aikana vähiten. Tässä työssä lämpötilaramppien avulla tarkastelluista polttoaineista juuri biopolttoaineen sekundääriaerosolin muodostuspotentiaalia voidaan pitää mittausten vähäisimpänä, joten mustahiilihiukkasten koon voidaan ajatella muuttuvan vähiten PAM-kammiossa ja AMS:n havainnointitehokkuuden pysyvän mahdollisimman samankaltaisimpana.

Kuvassa 5.13 on myös liitteessä D esitetty ja edellä mainittu ikääntyneelle päästölle mitattu lämpötilaramppi 75 %:n moottorikuormalla biopolttoaineen tapauksessa. Kuvassa 5.13 on vertailun vuoksi esitetty katkoviivalla etalometrin avulla mitattu biopolttoaineen primääripäästön mustan hiilen massapitoisuus perustilanteessa 75 %:n kuormalla. Käytännössä AMS-mittalaitteen ja etalometrin avulla mitattujen mustan hiilen tuloksien pitäisi olla siis kuvassa 5.13 samaa suuruusluokkaa. Mustan hiilen pitoisuuksissa havaitaan kuitenkin selkeä ero, joka saattaa johtua edellä mainituista AMS-laitteen havainnointitehokkuuteen liittyvistä ongelmista ja käytettyjen mittalaitteiden mittausten menetelmien erilaisuudesta.



**Kuva 5.13** SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästöaerosolin kemiallisten komponenttien haihtuvuus esitettynä lämpötilaramppimittauksen avulla biopolttoaineelle korkeammalla 75 %:n moottorikuormalla. Huomaa, että osalla komponenteista on eri y-akseli kuin toisilla. Lämpötilaramppi on mitattu tilanteessa, jolloin pakokaasupäästö on ikäännytetty PAM-kammion 230 V:n jännitteellä.

Toisaalta AMS:n mittausdatassa termodenuuderin lämpötilarampin aikana nähtävä mustan hiilen pitoisuuden lasku voi mahdollisesti liittyä myös massaspektrin mustan hiilen piikkien tulkinnan epätarkkuuteen ja häiriöihin. Mahdollisesti massaspektrissä voi olla mustan hiilen kanssa samoilla massaluvuilla muista yhdisteistä aiheutuvia massapiikkejä (esimerkiksi orgaaniset yhdisteet), jotka häiritsevät mustan hiilen piikkien tulkintaa.

## 5.6 Virhelähteet

Tässä diplomityössä määritettiin laivamoottorista peräisin olevien päästöhiukkasten kojojakaumia, hiukkaspitoisuuksia, kemiallista koostumusta ja haihtuvuutta kahdesta eri mittauskampanjasta kerätyn mittausdatan avulla. Tässä luvussa on tarkoitus pohtia laadullisella tasolla yleisesti mittaustuloksiin vaikuttavia virhetekijöitä lisänä edellisessä luvussa mainittuihin mustan hiilen pitoisuuksiin vaikuttaviin virhetekijöihin.

Virhettä esitettyihin tuloksiin aiheutui mahdollisesti hiukcashäviöistä mittausjärjestelyiden mittauslinjoissa, vaikka mittauslinjat pyrittiinkin pitämään mittalaitteille mahdollisimmat lyhyinä. Mittauslinjojen lisäksi hiukcashäviöitä tapahtui jonkin verran myös esimerkiksi termodenuuderissa, katalyyttisessä erottimessa ja PAM-kammion sisällä. Tämän työn luvussa 5.1 ja 5.2 esitetyt hiukkaslukumääräkojojakaumat on korjattu katalyyt-

tiselle erottimelle ja termodenuuderille määritetyillä hiukkaskokoriippuvaisilla häviökäyrillä, mikäli näyte kulki TD:n tai CS:n läpi. Vastaavasti mihinkään AMS-tuloksiin ei ole korjattu termodenuuderin tai katalyyttisen erottimen häviöitä, koska häviöt eivät ole korjattavissa suoraan kokojakaumien tavoin aerosolimassaspektrometrin massapitoisuuksiin. Toisaalta hiukcashäviöt katalyyttisessä erottimessa ja termodenuuderissa ovat suuremmat pienemmille hiukkasille ja AMS:n mittaamat yli 30 nm:n hiukkaset ovat tähän nähden melko suuria ja hiukcashäviöt voidaan olettaa melko pieniksi. Myös PAM-kammiossa tapahtuvat hiukcashäviöt ovat hiukkasten koosta riippuvaisia, kuten edellisessä luvussa jo todettiin. Mitään tässä työssä esitettyjä tuloksia ei ole kuitenkaan korjattu PAM-kammion häviöillä, vaan tulostenkäsittelyssä PAM-kammiossa tapahtuvien häviöiden vaikutus mittaustuloksiin on arvioitu olevan kokonaisuudessaan hyvin pieni.

Kaikissa tässä diplomityössä esitetyissä tuloksissa on huomioitu ja korjattu kussakin mitaustilanteessa käytetty kokonaislaimennussuhde (kts. luku 4.5.1). Kuten aiemmin esitetyistä kaavoista 4.1–4.3 nähdään, laimennussuhteen määrittämiseksi molemmissa mitauskampanjoissa oli määritettävä myös laimennusilmana käytetyn paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta. Koska CO<sub>2</sub>-pitoisuutta määritettiin molemmissa mitauskampanjoissa useasta eri mittausjärjestelyn kohdasta vain yhden mittalaitteen avulla mittauspistettä mahdollisimman usein vaihdellen, ei eri mittauspisteiden CO<sub>2</sub>-data ole jatkuvaa. Datankäsittelyssä eri CO<sub>2</sub>-mittauspisteiden dataa on lineaarisesti interpoloitu puuttuvilta väleiltä. Paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta määritettiin kummassakin mitauskampanjassa nollamittausten aikana vähintään kerran kunkin mittauspäivän aikana. Kummassakin mitauskampanjassa laimennusilmana käytetyn paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta olisi voinut määrittää vielä useammin, sillä paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuuden huomattiin joinakin mittauspäivinä vaihtelevan mittauspäivän aikana. Mikäli tiettynä mittauspäivänä paineilman CO<sub>2</sub>-pitoisuutta oli mitattu kuitenkin vain kerran, ei voida varmuudella tietää onko taustapitoisuus muuttunut tai vaihdellut mittauspäivän aikana.

SP-AMS mittaa hiukkasia kokoalueelta 30–800 nm. SP-AMS mittaa kemiallista koostumusta keskiarvona kaikista havaitsemistaan hiukkasista eli halkaisijaltaan yli 30 nm:n kokoisista hiukkasista, jotka pystyvät läpäisemään laitteessa olevan aerodynaamisen linsin. Tässä diplomityössä esitetyt AMS-tulokset eivät siis täysin edusta moottorista emittoituvaa pakokaasupäästöä, sillä alle 30 nm:n hiukkasten koostumus ei tule huomioduksi tuloksissa. Toisaalta alle 30 nm:n kokoisten pakokaasuhiukkasten koostumuksen vaikutuksen suuruutta työssä mitattuihin komponenttien massapitoisuuksien keskiarvoihin voidaan pohtia, sillä suuremmat hiukkaset muodostavat joka tapauksessa kokonsa vuoksi suurimman osan mitatusta hiukkasmassasta.

## 6. YHTEENVETO

Tässä diplomityössä tutkittiin laivamoottorista emittoituvien päästöhiukkasten kokoja-kaumaa, lukumääräpitoisuutta ja haihtuvuutta kahden erillisen mittauskampanjan (SEA-EFFECTS BC -projekti ja HERE-projekti) osalta. Ensimmäisenä suoritettussa SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjassa testimoottorina käytettiin 1,6 MW:n diesel-käyttöistä laivamoottoria. Kyseinen sama laivamoottori muunnettiin jälkimmäistä HERE-projektin mittauskampanjaa varten rinnakkaispolttoainemoottoriksi, jonka polttoaineena pystytään käyttämään myös maakaasua nestemäisten polttoaineiden lisäksi. SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjassa tutkitut moottorikuormat olivat 25 % ja 75 % ja tutkitut polttoaineet raskas polttoöljy (HFO), keskiraskas polttoöljy (IFO), meridiesel (MDO) ja biopolttoaine (BIO). HERE-projektin mittauskampanjassa puolestaan käytetyt moottorikuormat olivat 40 % ja 85 % ja tutkitut polttoaineet maakaasu matalalla pilottipolttoainemäärällä (NG + matala), maakaasu korkealla pilottipolttoainemäärällä (NG + korkea), kevyt polttoöljy (LFO) ja meridiesel (MDO). Pilottipolttoaineena käytettiin kevyttä polttoöljyä (LFO). Työ sisältää mittaustuloksia sekä primääripäästöstä että PAM-kammion avulla ikäännytetystä pakokaasupäästöstä.

Hiukkaslukumääräkokojakaumamittausten lisäksi laivamoottoripäästön koostumus ja yksityiskohtaisempi haihtuvuus kemiallisin komponenteittain määriteltiin ensimmäisen mittauskampanjan (SEA-EFFECTS BC -projekti) aerosolimassaspektrometridatan avulla. Pakokaasupäästön kuumentamiseen käytettiin joko termodenuuderia (TD) tai katalyyttistä erotinta (CS). Katalyyttistä erotinta käytettiin 350 °C:n vakioilämpötilassa ja termodenuuderia puolestaan lämpötilaramppien tekemiseen noin 45–300 °C:n lämpötilavälillä.

Primääripäästön perusmittaustilanteissa voitiin mitatuista hiukkaslukumääräkokojakaumista havaita kaikissa mittaustilanteissa hiukkaspitoisuudeltaan korkeat nukleaatiomoodit alle 100 nm:n kokoluokassa ja hiukkaspitoisuudeltaan matalammat nokimoodit yli 100 nm:n koossa. Käytetystä polttoaineesta ja moottorikuormasta riippuen laivamoottorin primääripäästön hiukkaskokojakaumista havaittiin joko kaksi tai kolme erillistä moodia. Rinnakkaispolttoainemoottorin tapauksessa nokihiukkasten muodostumisen havaittiin hiukkaskokojakaumien perusteella olevan vähäisempää maakaasun ja pilottipolttoaineen yhdistelmällä verrattuna käytettyihin pelkkiin nestemäisiin polttoaineisiin (LFO ja MDO) kuormasta riippumatta. Hiukkaspitoisuuksiltaan matalimmista nokimoodista huolimatta primääripäästölle mitatuista hiukkaskokojakaumista havaittavien nukleaatiomoodien pitoisuudet olivat rinnakkaispolttoainemoottorin tapauksessa nestemäisten polttoaineiden tavoin korkeat myös maakaasun ja pilottipolttoaineen yhdistelmällä. Tarkasteltaessa PAM-kammion avulla ikäännytetylle päästäaerosolille mitattuja perusmittaustilanteiden



hiukkaskokojakaumia havaittiin, että jälleen kaikissa suoritetuissa mittaustilanteissa jakaumien huippukohdat nähtiin alle 100 nm:n hiukkaskoossa. Primääripäästön perusjakaumiin verrattuna ikäänntyneestä päästöstä mitattujen jakaumien todettiin olevan muodoltaan pyöristyneempiä ja leveämpiä, eikä selkeitä erillisiä nukleatio- ja nokimoodeja voitu erottaa jakaumista primääripäästön tavoin.

Kaikissa primääripäästömittauksissa havaittiin, että jakaumista havaittavien nukleatiomoodien huippukohdat siirtyivät pienemmille hiukkaskoille kuumennettaessa aerosolipäästöä katalyyttisen erottimen avulla (350 °C). Toisaalta kaikkien tarkasteltujen primääripäästöjakaumien perusteella kuitenkin kaikkien nukleatiohiukkasten ei todettu olevan kokonaan haihtuvia 350 °C:n lämpötilassa, koska selkeät nukleatiomoodit havaittiin kaikista jakaumista edelleen kuumennuksen jälkeen.

Yleisesti ottaen voidaan todeta, että polttoaineen laatu näyttää vaikuttavan melko huomattavasti laivamoottorista emittoiviin kokonaishiukkasmassapitoisuuksiin. Aerosolimassaspektrometrimittauksen perusteella musta hiili ja orgaaniset yhdisteet erottuivat massapitoisuuksiltaan selkeästi muista kemiallisista komponenteista dieselkäyttöisestä laivamoottorista emittoituvasta primääripäästöstä tehdyissä perusmittauksissa kaikkien neljän mitatun polttoaineen tapauksessa molemmilla kuormapisteillä. Tutkitusta kuormasta riippumatta päästöhiukkasissa olevan sulfaatin määrän huomattiin kasvavan käytetyn polttoaineen rikkipitoisuuden kasvaessa. Täten eri polttoaineiden perusmittaustilanteita verrattaessa päästöhiukkaset sisältävät selkeästi massapitoisuudeltaan eniten sulfaattia raskaan polttoöljyn tapauksessa.

Primääripäästön kaltaisesti myös ikäännytetyn päästön tapauksessa mustan hiilen ja orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet muodostavat merkittävän osuuden mitatusta kokonaismassapitoisuuksista perusmittaustilanteissa jälleen kaikkien polttoaineiden ja molempien moottorikuormien tapauksissa. Eniten rikkiä sisältävien polttoaineiden eli HFO:n ja IFO:n tapauksissa sulfaatin havaittiin kuitenkin olevan hallitsevin kemiallinen komponentti ikäännytyssä pakokaasupäästössä molemmilla kuormilla. Lisäksi perustilanteita verrattaessa nitraatin ja sulfaatin massapitoisuuksien päästöhiukkasissa havaittiin olevan huomattavasti suurempia ikäännytetyn päästön kuin primääripäästön tapauksessa. Vastaavasti myös orgaanisten yhdisteiden massapitoisuudet olivat odotetusti suurempia ikäännyttelylle päästölle.

Dieselmoottorista emittoituvan hiukkaspäästön haihtuvuus kemiallisin komponentteittain pystyttiin määrittämään parhaiten orgaanisten yhdisteiden, sulfaatin ja nitraatin tapauksissa. Taulukkoon 6.1 on koottu yhteen kaikki tarkastellut polttoaineet (MDO, IFO, HFO ja BIO) huomioiden erikseen primääripäästölle ja ikäännyttelylle päästölle orgaanisten yhdisteiden, sulfaatin ja nitraatin 50 %:n haihtuvuudelle määritetyt lämpötilat. 50 %:n haihtuvuus on määritelty siten, että ilmoitetulla lämpötilavälillä tarkastellun kemiallisen komponentin massapitoisuudesta on haihtunut puolet verrattuna 45 °C:n lämpötilassa havaittuun komponentin massapitoisuuteen.

**Taulukko 6.1** Orgaanisille yhdisteille, sulfaatile ja nitraatille määritetyt 50 %:n haihtuvuutta kuvaavat lämpötilavälit (°C) esitettynä erikseen primääripäästölle ja ikäännytytelle päästölle (kaikki polttoaineet huomioiden).

	<b>Orgaanisten yhdisteiden 50 %:n haihtuvuus (°C)</b>	<b>Sulfaatin 50 %:n haihtuvuus (°C)</b>	<b>Nitraatin 50 %:n haihtuvuus (°C)</b>
<b>Primääripäästö (kuormat 25 % ja 75 %)</b>	75–120	57–110 (ei BIO:lle)	–
<b>Ikäännytetty päästö (kuormat 25 % ja 75 %)</b>	62–123	60–127	57–120

Nitraatin 50 %:n haihtuvuuden määrittäminen osoittautui haastavaksi primääripäästön tapauksessa, sillä sen massapitoisuudet olivat ikäännytettyyn päästöön verrattuna pienempiä ja lisäksi massapitoisuudet vaihtelivat paljon termodenuuderin avulla suoritettujen lämpötilaramppien aikana. Yleisesti taulukon 6.1 perusteella nähdään, että puolet kunkin tarkastellun kemiallisen komponentin massapitoisuudesta on suoritettujen lämpötilaramppien aikana haihtunut ennen 150 °C:n lämpötilaa.

Laivojen pakokaasupäästöjen ominaisuuksien tunteminen kattavasti on tärkeää niiden pakokaasupäästöjen vähentämiseksi nykytasosta ja esimerkiksi tehokkaampien pakokaasun jälkikäsittelymenetelmien kehittämiseksi sekä vanhoille että uusille ilmaantuville polttoaineille. Tämän työn pohjalta olisi tulevaisuudessa mielenkiintoista analysoida myös rinnakkaispolttoainemoottorista emittoituvan hiukkaspäästön kemiallista koostumusta ja haihtuvuutta AMS-datan avulla. Maakaasun ja pilottipolttoaineen yhdistelmällä ajetun moottorin hiukkaspäästöjen koostumusta ja haihtuvuutta voitaisiin täten vertailla tässä työssä jo selvitettyyn nestemäisten polttoaineiden käytöstä syntyvän hiukkaspäästön kemialliseen koostumukseen ja haihtuvuuteen.

## LÄHTEET

Aerodyne Research (2017). Soot Particle – Aerosol Mass Spectrometer. Data Sheet.

Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W. ja Cocker, D. R. (2008). Emission Measurements from a Crude Oil Tanker at Sea. *Environmental Science and Technology*, 42(19), 7098–7103.

Ahtoniemi, P., Tainio, M., Tuomisto, J. T., Karvosenoja, N., Kupiainen, K., Porvari, P., Karppinen, A., Kangas, L. ja Kukkonen, J. (2010). Health Risks from Nearby Sources of Fine Particulate Matter: Domestic Wood Combustion and Road Traffic (PILTTI). National Institute for Health and Welfare (THL), Report 3/2010.

Aitken, J. (1888). On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. *Nature*, 37, 428–430.

Alanen, J., Saukko, E., Lehtoranta, K., Murtonen, T., Timonen, H., Hillamo, R., Karjalainen, P., Kuuluvainen, H., Harra, J., Keskinen, J. ja Rönkkö, T. (2015). The formation and physical properties of the particle emissions from a natural gas engine. *Fuel*, 162, 155–161.

Alanen, J., Simonen, P., Saarikoski, S., Timonen, H., Kangasniemi, O., Saukko, E., Hillamo, R., Lehtoranta, K., Murtonen, T., Vesala, H., Keskinen, J. ja Rönkkö, T. (2017). Comparison of primary and secondary particle formation from natural gas engine exhaust and of their volatility characteristics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(14), 8739–8755.

Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T. ja Worsnop, D. R. (2004). A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*, 35(7), 909–922.

Amanatidis, S., Ntziachristos, L., Giechaskiel, B., Katsaounis, D., Samaras, Z. ja Bergmann, A. (2013). Evaluation of an oxidation catalyst ('catalytic stripper') in eliminating volatile material from compustion aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 57, 144–155.

An, W. J., Pathak, R. K., Lee, B.-H. ja Pandis, S. N. (2007). Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 38(3), 305–314.

Anderson, M., Salo, K., Hallquist, Å. M. ja Fridell, E. (2015). Characterization of particles from a marine engine operating at low loads. *Atmospheric Environment*, 101, 65–71.

- Anselm, A., Heibel, T., Gebhart, J. ja Ferron, G. (1990). "In vivo" -studies of growth factors of sodium chloride particles in the human respiratory tract. *Journal of Aerosol Science*, 21(Supplement 1), S427–S430.
- Arnold, F., Pirjola, L., Aufmhoff, H., Schuck, T., Lähde, T. ja Hämeri, K. (2006). First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust: Implications for volatile nanoparticle formation. *Atmospheric Environment*, 40(37), 7097–7105.
- Ban-Weiss, G. A., McLaughlin, J. P., Harley, R. A., Lunden, M. M., Kirchstetter, T. W., Kean, A. J., Strawa, A. W., Stevenson, E. D. ja Kendall, G. R. (2008). Long-term changes in emissions of nitrogen oxides and particulate matter from on-road gasoline and diesel vehicles. *Atmospheric Environment*, 42(2), 220–232.
- Birmili, W., Heinke, K., Pitz, M., Matschullat, J., Wiedensohler, A., Cyrys, J., Wichmann, H.-E. ja Peters, A. (2010). Particle number size distributions in urban air before and after volatilisation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 4643–4660.
- Biswas, P., Jones, C. L. ja Flagan, R. C. (1987). Distortion of Size Distributions by Condensation and Evaporation in Aerosol Instruments. *Aerosol Science and Technology*, 7(2), 231–246.
- Biswas, S., Verma, V., Schauer, J. J., Cassee F. R., Cho, A. K. ja Sioutas, C. (2009). Oxidative Potential of Semi-Volatile and Non Volatile Particulate Matter (PM) from Heavy-Duty Vehicles Retrofitted with Emission Control Technologies. *Environmental Science and Technology*, 43(10), 3905–3912.
- Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J.-H. ja Klimont, Z. (2004). A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D14).
- Brockmann, J. E. (2011). Aerosol transport in sampling lines and inlets. *Teoksessa Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, toimittanut P. Kulkarni, P. A. Baron ja K. Willeke, ss. 69–105. John Wiley & Sons, Inc., 3. painos.
- Bullock, D. S. ja Olfert, J. S. (2014). Size, volatility, and effective density of particulate emissions from a homogeneous charge compression ignition engine using compressed natural gas. *Journal of Aerosol Science*, 75, 1–8.
- Burtscher, H., Künzel, S. ja Hüglin, C. (1998). Characterization of particles in combustion engine exhaust. *Journal of Aerosol Science*, 29(4), 389–396.
- Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Cohn, P., Hüglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N. ja Weingartner, E. (2001). Separation of Volatile and Non-Volatile Aerosol Fractions by Thermodesorption: Instrumental Development and Applications. *Journal of Aerosol Science*, 32(4), 427–442.

- Cadle, S. H., Mulawa, P. A., Ball, J., Donase, C., Weibel, A., Sagebiel, J. C., Knapp, K. T. ja Snow, R. (1997). Particulate Emission Rates from In-Use High-Emitting Vehicles Recruited in Orange County, California. *Environmental Science and Technology*, 31(12), 3405–3412.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P. J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E. ja Worsnop, D. R. (2004). Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles. *Aerosol Science and Technology*, 38(6), 555–573.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P. ja Worsnop, D. R. (2007). Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185–222.
- Capaldo, K., Corbett, J. J., Kasibhatla, P., Fischbeck, P. ja Pandis, S. N. (1999). Effects of ship emissions on sulphur cycling and radiative climate forcing over the ocean. *Nature*, 400, 743–746.
- Cappa, C. D. ja Jimenez, J. L. (2010). Quantitative estimates of the volatility of ambient organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12), 5409–5424.
- Cappa, C. D. ja Wilson, K. R. (2012). Multi-generation gas-phase oxidation, equilibrium partitioning, and the formation and evolution of secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20), 9505–9528.
- Carlton, A. G., Pinder, R. W., Bhave, P. V. ja Pouliot, G. A. (2010). To What Extent Can Biogenic SOA be Controlled? *Environmental Science and Technology*, 44(9), 3376–3380.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Chen, L.-W. A. ja Motallebi, N. (2011). PM<sub>2.5</sub> source profiles for black and organic carbon emission inventories. *Atmospheric Environment*, 45(31), 5407–5414.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P. ja Maenhaut, W. (2004). Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science*, 303(5661), 1173–1176.
- Cooke, W. F., Lioussse, C., Cachier, H. ja Feichter, J. (1999). Construction of a 1° x 1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D18).

- Corbett, J. J., Winebrake, J. J., Green, E. H., Kasibhatla, P., Eyring, V. ja Lauer, A. (2007). Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. *Environmental Science and Technology*, 41(24), 8512–8518.
- Cottrell, L. D., Griffin, R. J., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Ulbrich, I., Ziemba, L. D., Beckman, P. J., Sive, B. C. ja Talbot, R. W. (2008). Submicron particles at Thompson Farm during ICARTT measured using aerosol mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D8).
- Dallmann, T. R., Onasch, T. B., Kirchstetter, T. W., Worton, D. R., Fortner, E. C., Haddon, S. C., Wood, E. C., Franklin, J. P., Worsnop, D. R., Goldstein, A. H. ja Harley, R. A. (2014). Characterization of particulate matter emissions from on-road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(14), 7585–7599.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. ja Jimenez, J. L. (2006). Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry*, 78(24), 8281–8289.
- De Gouw, J. ja Jimenez, J. L. (2009). Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 43(20), 7614 –7618.
- Dekati (2003). Dekati Thermodenuder. User Manual. Ver. 4.6.
- Dekati (2004). Dekati diluter. User Manual.
- Demirbas, A. (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer, New York, USA.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. ja Speizer, F. E. (1993). An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753–1759.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O. ja Pandis, S. N. (2006). Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics. *Environmental Science and Technology*, 40(8), 2635–2643.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L. ja Pandis, S. N. (2009). Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 43(1), 94–106.
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N. ja Robinson, A. L. (2012). A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(2), 615–634.

Durkee, P. A., Noone, K. J., Ferek, R. J., Johnson, D. W., Taylor, J. P., Garrett, T. J., Hobbs, P. V., Hudson, J. G., Bretherton, C. S., Innis, G., Frick, G. M., Hoppel, W. A., O'Dowd, C. D., Russell, L. M., Gasparovic, R., Nielsen, K. E., Tessmer, S. A., Öström, E., Osborne, S. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. ja Rand, H. (2000). The Impact of Ship-Produced Aerosols on the Microstructure and Albedo of Warm Marine Stratocumulus Clouds: A Test of MAST Hypothesis 1i and 1ii. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57, 2554–2569.

Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Wang, W. ja Claeys, M. (2005). Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/ $\text{NO}_x$ / $\text{SO}_2$ /air mixtures and their detection in ambient  $\text{PM}_{2.5}$  samples collected in the eastern United States. *Atmospheric Environment*, 39(29), 5281–5289.

Ehn, M., Petäjä, T., Birmili, W., Junninen, H., Aalto, P. ja Kulmala, M. (2007). Non-volatile residuals of newly formed atmospheric particles in the boreal forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(3), 677–684.

Eyring, V., Isaksen, I. S. A., Berntsen, T., Collins, W. J., Corbett, J. J., Endresen, O., Grainger, R. G., Moldanova, J., Schlager, H. ja Stevenson, D. S. (2010). Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. *Atmospheric Environment*, 44(37), 4735–4771.

Faulhaber, A. E., Thomas, B. M., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Worsnop, D. R. ja Ziemann, P. J. (2009). Characterization of a thermodenuder-particle beam mass spectrometer system for the study of organic aerosol volatility and composition. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2(1), 15–31.

Fierz, M., Vernooij, M. G. C. ja Burtscher, H. (2007). An improved low-flow thermodenuder. *Journal of Aerosol Science*, 38(11), 1163–1168.

Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. ja Rasmussen, R. A. (1997). Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 4.  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{36}$  Non-Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 31(8), 2356–2367.

Frick, G. M. ja Hoppel, W. A. (2000). Airship Measurements of Ship's Exhaust Plumes and Their Effect on Marine Boundary Layer Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57, 2625–2648.

Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M. ja Pöschl, U. (2006). Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in

the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(7), 2017–2038.

Goetz, A., Preining, O. ja Kallai, T. (1961). The metastability of natural and urban aerosols. *Pure and Applied Geophysics*, 50(1), 67–80.

Goldstein, A. H. ja Galbally, I. E. (2007). Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 41(5), 1514–1521.

Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M. ja Robinson, A. L. (2009a). Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4), 1263–1277.

Grieshop, A. P., Miracolo, M. A., Donahue, N. M. ja Robinson, A. L. (2009b). Constraining the volatility distribution and gas-particle partitioning of combustion aerosols using isothermal dilution and thermodenuder measurements. *Environmental Science and Technology*, 43(13), 4750–4756.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. ja Zimmerman, P. (1995). A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100(D5), 8873–8892.

Hajbabaie, M., Karavalakis, G., Johnson, K. C., Lee, L. ja Durbin, T. D. (2013). Impact of natural gas fuel composition on criteria, toxic, and particle emissions from transit buses equipped with lean burn and stoichiometric engines. *Energy*, 62, 425–434.

Halliwell, B. ja Gutteridge, J. M. C. (1999). *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom.

Harris, S. J. ja Maricq, M. M. (2001). Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Journal of Aerosol Science*, 32(6), 749–764.

Hart, J. E., Laden, F., Eisen, E. A., Smith, T. J. ja Garshick, E. (2009). Chronic obstructive pulmonary disease mortality in railroad workers. *Occupational and Environmental Medicine*, 66(4), 221–226.

He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T. ja Mulawa, P. (2001). The characteristics of  $PM_{2.5}$  in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4959–4970.



Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H. ja Weber, R. J. (2005). A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophysical Research Letters*, 32(18), L18809.

Heikkilä, J., Rönkkö, T., Lähde, T., Lemmetty, M., Arffman, A., Virtanen, A., Keskinen, J., Pirjola, L. ja Rothe, D. (2009). Effect of Open Channel Filter on Particulate Emissions of Modern Diesel Engine. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 59(10), 1148–1154.

Hildemann, L. M., Markowski, G. R. ja Cass, G. R. (1991). Chemical Composition of Emissions from Urban Sources of Fine Organic Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 25(4), 744–759.

Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, Inc., 2. painos.

Hobbs, P. V., Garrett, T. J., Ferek, R. J., Strader, S. R., Hegg, D. A., Frick, G. M., Hoppel, W. A., Gasparovic, R. F., Russell, L. M., Johnson, D. W., O'Dowd, C., Durkee, P. A., Nielsen, K. E. ja Innis, G. (2000). Emissions from Ships with respect to Their Effects on Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57, 2570–2590.

Holmén, B. A. ja Ayala, A. (2002). Ultrafine PM Emissions from Natural Gas, Oxidation-Catalyst Diesel, and Particle-Trap Diesel Heavy-Duty Transit Buses. *Environmental Science and Technology*, 36(23), 5041–5050.

Hoyle, C. R., Boy, M., Donahue, N. M., Fry, J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huff Hartz, K., Petters, M. D., Petäjä, T., Rosenoern, T. ja Sullivan, A. P. (2011). A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(1), 321–343.

Huffman, J. A., Ziemann, P. J., Jayne, J. T., Worsnop, D. R. ja Jimenez, J. L. (2008). Development and Characterization of a Fast-Stepping/Scanning Thermodenuder for Chemically-Resolved Aerosol Volatility Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 42(5), 395–407.

Huffman, J. A., Docherty, K. S., Aiken, A. C., Cubison, M. J., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Sueper, D., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Ziemann, P. J. ja Jimenez, J. L. (2009a). Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18), 7161–7182.

Huffman, J. A., Docherty, K. S., Mohr, C., Cubison, M. J., Ulbrich, I. M., Ziemann, P. J., Onasch, T. B. ja Jimenez, J. L. (2009b). Chemically-Resolved Volatility Measurements of Organic Aerosol from Different Sources. *Environmental Science and Technology*, 43(14), 5351–5357.

IPCC (2013). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V. ja Midgley, P. M. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Jayaratne, E. R., He, C., Ristovski, Z. D., Morawska, L. ja Johnson, G. R. (2008). A Comparative Investigation of Ultrafine Particle Number and Mass Emissions from a Fleet of On-Road Diesel and CNG Buses. *Environmental Science and Technology*, 42(17), 6736–6742.

Jayaratne, E. R., Ristovski, Z. D., Meyer, N. ja Morawska, L. (2009). Particle and gaseous emissions from compressed natural gas and ultralow sulphur diesel-fuelled buses at four steady engine loads. *Science of the Total Environment*, 407(8), 2845–2852.

Jayaratne, E. R., Meyer, N. K., Ristovski, Z. D. ja Morawska, L. (2012). Volatile Properties of Particles Emitted by Compressed Natural Gas and Diesel Buses during Steady-State and Transient Driving Modes. *Environmental Science and Technology*, 46(1), 196–203.

Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Cooke, W. F., Sheridan, P. J. ja Cachier, H. (1994). Volatility of Elemental Carbon. *Geophysical Research Letters*, 21(16), 1719–1722.

Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W. ja Davidovits, P. (2003). Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D7), 8425.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U. ja Worsnop, D. R. (2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525–1529.

Johnson, G. R., Ristovski, Z. ja Morawska, L. (2004). Method for measuring the hygroscopic behaviour of lower volatility fractions in an internally mixed aerosol. *Aerosol Science*, 35(4), 443–455.

- Jonsson, Å. M., Westerlund, J. ja Hallquist, M. (2011). Size-resolved particle emission factors for individual ships. *Geophysical Research Letters*, 38(13), L13809.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R. ja Baltensperger, U. (2004). Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols. *Science*, 303(5664), 1659–1662.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. ja Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(4), 1053–1123.
- Kang, E., Root, M. J., Toohey, D. W. ja Brune, W. H. (2007). Introducing the concept of Potential Aerosol Mass (PAM). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(22), 5727–5744.
- Karjalainen, P. (2014). *Vehicle Nanoparticle Emissions under Transient Driving Conditions*. Väitöskirja, Tampere University of Technology.
- Karjalainen, P., Timonen, H., Saukko, E., Kuuluvainen, H., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Bloss, M., Dal Maso, M., Simonen, P., Ahlberg, E., Svenningsson, B., Brune, W. H., Hillamo, R., Keskinen, J. ja Rönkkö, T. (2016). Time-resolved characterization of primary particle emissions and secondary particle formation from a modern gasoline passenger car. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(13), 8559–8570.
- Kasper, A., Aufdenblatten, S., Forss, A., Mohr, M. ja Burtscher, H. (2007). Particulate Emissions from a Low-Speed Marine Diesel Engine. *Aerosol Science and Technology*, 41(1), 24–32.
- Keskinen, J., Pietarinen, K. ja Lehtimäki, M. (1992). Electrical Low Pressure Impactor. *Journal of Aerosol Science*, 23(4), 353–360.
- Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: A review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5), 575–588.
- Kittelson, D. B., Watts, W. F. ja Johnson, J. P. (2006). On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols – Part 1: Summary of diesel engine results. *Journal of Aerosol Science*, 37(8), 913–930.
- Knothe, G., Sharp, C. A. ja Ryan, T. W. (2006). Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy Fuels*, 20(1), 403–408.

Knutson, E. O. ja Whitby, K. T. (1975). Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6), 443–451.

Koppmann, R., von Czapiewski, K. ja Reid, J. S. (2005). A review of biomass burning emissions, part 1: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5, 10455–10516.

Kousaka, Y., Niida, T., Okuyama, K. ja Tanaka, H. (1982). Development of a Mixing Type Condensation Nucleus Counter. *Journal of Aerosol Science*, 13(3), 231–240.

Kreidenweis, S. M., McInnes, L. M. ja Brechtel, F. J. (1998). Observations of Aerosol Volatility and Elemental Composition at Macquarie Island during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D13), 16511–16524.

Kroll, J. H. ja Seinfeld, J. H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(16), 3593–3624.

Kuittinen, N. (2016). Polttoaineen vaikutus laivamoottorin pienhiukkaspäästön fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.

Kulkarni, P., Baron, P. A. ja Willeke, K. (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 3. painos.

Kumar, B., Chakraborty, A., Tripathi, S. N. ja Bhattu, D. (2016). Highly time resolved chemical characterization of submicron organic aerosols at a polluted urban location. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 18(10), 1285–1296.

Lack, D. A., Corbett, J. J., Onasch, T., Lerner, B., Massoli, P., Quinn, P. K., Bates, T. S., Covert, D. S., Coffman, D., Sierau, B., Herndon, S., Allan, J., Baynard, T., Lovejoy, E., Ravishankara, A. R. ja Williams, E. (2009). Particulate emissions from commercial shipping: Chemical, physical, and optical properties. *Journal of Geophysical Research*, 114, D00F04.

Lack, D. A. ja Corbett, J. J. (2012). Black carbon from ships: a review of the effects of ship speed, fuel quality and exhaust gas scrubbing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 3985–4000.

Laden, F., Neas, L. M., Dockery, D. W. ja Schwartz, J. (2000). Association of Fine Particulate Matter from Different Sources with Daily Mortality in Six U.S. Cities. *Environmental Health Perspectives*, 108(10), 941–947.

- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C. ja Prévôt, A. S. H. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(6), 1503–1522.
- Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Giannini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D’Anna, B., George, C. ja Baltensperger, U. (2010). Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(21), 10453–10471.
- Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., Walton, J. J., Eddleman, H. ja Cachier, H. (1996). A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 101(D14), 19411–19432.
- Lipsky, E. M. ja Robinson, A. L. (2006). Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke. *Environmental Science and Technology*, 40(1), 155–162.
- Liu, Y.-Y., Lin, T.-C., Wang, Y.-J. ja Ho, W.-L. (2008). Biological toxicities of emissions from an unmodified engine fueled with diesel and biodiesel blend. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(14), 1735–1743.
- Lopez, A. D., Mathers, C. D., Ezzati, M., Jamison, D. T. ja Murray, C. J. (2006). Global and regional burden of disease and risk factors, 2001: systematic analysis of population health data. *Lancet*, 367(9524), 1747–1757.
- Ma, F. ja Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1–15.
- Maihak, S. (2006). SIDOR Extractive Multi-Component Gas Analyzer, Operating Instructions.
- Maricq, M. M. (2006). On the electrical charge of motor vehicle exhaust particles. *Journal of Aerosol Science*, 37(7), 858–874.
- Maricq, M. M. (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 38(11), 1079–1118.
- McMurry, P. H. (2000). The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol Science and Technology*, 33(4), 297–322.
- Meyer, M. B., Patashnick, H., Ambs, J. L. ja Rupprecht, E. (2000). Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 50(8), 1345–1349.

- Miller, F. J., Gardner, D. E., Graham, J. A., Lee Jr., R. E., Wilson, W. E. ja Bachmann, J. D. (1979). Size Considerations for Establishing a Standard for Inhalable Particles. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29(6), 610–615.
- Mills, N. L., Törnqvist, H., Gonzalez, M. C., Vink, E., Robinson, S. D., Söderberg, S., Boon, N. A., Donaldson, K., Sandström, T., Blomberg, A. ja Newby, D. E. (2007). Ischemic and thrombotic effects of dilute diesel-exhaust inhalation in men with coronary heart disease. *New England Journal of Medicine*, 357(11), 1075–1082.
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M. ja Jimenez, J. L. (2009). Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations. *Environmental Science and Technology*, 43(7), 2443–2449.
- Moldanova, J., Fridell, E., Winnes, H., Holmin-Fridell, S., Boman, J., Jedynska, A., Tishkova, V., Demirdjian, B., Joulie, S., Bladt, H., Ivleva, N. P. ja Niessner, R. (2013). Physical and chemical characterisation of PM emissions from two ships operating in European Emission Control Areas. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(12), 3577–3596.
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Robinson, A. L. ja Pandis, S. N. (2014). A naming convention for atmospheric organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(11), 5825–5839.
- Nenes, A., Pandis, S. N. ja Pilinis, C. (1999). Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models. *Atmospheric Environment*, 33(10), 1553–1560.
- Ning, Z. ja Sioutas, C. (2010). Atmospheric Processes Influencing Aerosols Generated by Combustion and the Inference of Their Impact on Public Exposure: A Review. *Aerosol and Air Quality Research*, 10, 43–58.
- Novakov, T. ja Penner, J. E. (1993). Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823–826.
- Novakov, T. ja Corrigan, C. E. (1996). Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. *Geophysical Research Letters*, 23(16), 2141–2144.
- Ntziachristos, L., Saukko, E., Lehtoranta, K., Rönkkö, T., Timonen, H., Simonen, P., Karjalainen, P. ja Keskinen, J. (2016). Particle emissions characterization from a medium-speed marine diesel engine with two fuels at different sampling conditions. *Fuel*, 186, 456–465.

- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. ja Seinfeld, J. H. (1996). Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science and Technology*, 30(8), 2580–2585.
- Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Flagan, R. C. ja Seinfeld, J. H. (1997). The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor. *Science*, 276(5309), 96-99.
- Onasch, T. B., Trimborn, A., Fortner, E. C., Jayne, J. T., Kok, G. L., Williams, L. R., Davidovits, P. ja Worsnop, D. R. (2012). Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: Development, Validation, and Initial Application. *Aerosol Science and Technology*, 46(7), 804–817.
- Orsini, D. A., Wiedensohler, A., Stratmann, F. ja Covert, D. S. (1999). A New Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer to Measure the Volatile Sulfuric Acid Aerosol Fraction. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 16(6), 760–772.
- Ovadnevaite, J., O'Dowd, C., Dall'Osto, M., Ceburnis, D., Worsnop, D. R. ja Berresheim, H. (2011). Detecting high contributions of primary organic matter to marine aerosol: A case study. *Geophysical Research Letters*, 38(2), L02807.
- Owen, K. ja Coley, T. (1995). *Automotive Fuels Reference Book*. Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pennsylvania, USA.
- Paciga, A., Karnezi, E., Kostenidou, E., Hildebrandt, L., Psichoudaki, M., Engelhart, G. J., Lee, B.-H., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U. ja Pandis, S. N. (2016). Volatility of organic aerosol and its components in the megacity of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(4), 2013–2023.
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R. ja Seinfeld, J. H. (1992). Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13), 2269–2282.
- Pandis, S. N., Wexler, A. S. ja Seinfeld, J. H. (1993). Secondary organic aerosol formation and transport – 2. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(15), 2403–2416.
- Pankow, J. F. (1994). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 28(2), 189–193.
- Pankow, J. F. ja Asher, W. E. (2007). SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics, Discussions* 7, 11839–11894.

- Petzold, A., Hasselbach, J., Lauer, P., Baumann, R., Franke, K., Gurk, C., Schlager, H. ja Weingartner, E. (2008). Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2387–2403.
- Pinkerton, K. E., Peake, J., Plopper, C. G., Hyde, D. M. ja Tarkington, B. K. (1995). Particles and the respiratory bronchiole: patterns of deposition and clearance. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, A263.
- Pinnick, R. G., Jennings, S. G. ja Fernandez, G. (1987). Volatility of Aerosols in the Arid Southwestern United States. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 44(3), 562–576.
- Pope, C. A. ja Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 56(6), 709–742.
- Pourkhesalian, A. M., Stevanovic, S., Salimi, F., Rahman, M. M., Wang, H., Pham, P. X., Bottle, S. E., Masri, A. R., Brown, R. J. ja Ristovski, Z. D. (2014). Influence of Fuel Molecular Structure on the Volatility and Oxidative Potential of Biodiesel Particulate Matter. *Environmental Science and Technology*, 48, 12577–12585.
- Presto, A. A., Miracolo, M. A., Donahue, N. M. ja Robinson, A. L. (2010). Secondary Organic Aerosol Formation from High-NO<sub>x</sub> Photo-Oxidation of Low Volatility Precursors: n-Alkanes. *Environmental Science and Technology*, 44(6), 2029–2034.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitenberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A. ja Raes, F. (2010). A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44(10), 1308–1320.
- Rattigan, O. V., Felton, H. D., Bae, M.-S., Schwab, J. J. ja Demerjian, K. L. (2010). Multi-year hourly PM<sub>2.5</sub> carbon measurements in New York: Diurnal, day of week and seasonal patterns. *Atmospheric Environment*, 44(16), 2043–2053.
- Reinard, M. S., Adou, K., Martini, J. M. ja Johnston, M. V. (2007). Source characterization and identification by real-time single particle mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 41(40), 9397–9409.



- Renner, E. ja Wolke, R. (2010). Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions. *Atmospheric Environment*, 44(15), 1904–1912.
- Rissler, J., Swietlicki, E., Bengtsson, A., Boman, C., Pagels, J., Sandström, T., Blomberg, A. ja Löndahl, J. (2012). Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract. *Journal of Aerosol Science*, 48, 18–33.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pandis, S. N. ja Pierce, J. R. (2007). Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science*, 315(5816), 1259–1262.
- Robinson, A. L., Grieshop, A. P., Donahue, N. M. ja Hunt, S. W. (2010). Updating the Conceptual Model for Fine Particle Mass Emissions from Combustion Systems. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 60(10), 1204–1222.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. ja Simoneit, B. R. T. (1991). Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science and Technology*, 25(6), 1112–1125.
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M. ja Pirjola, L. (2007). Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. *Environmental Science and Technology*, 41(18), 6384–6389.
- Salvi, S., Blomberg, A., Rudell, B., Kelly, F., Sandström, T., Holgate, S. T. ja Frew, A. (1999). Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 159(3), 702–709.
- Sausen, R., Isaksen, I., Grewe, V., Hauglustaine, D., Lee, D. S., Myhre, G., Köhler, M. O., Pitari, G., Schumann, U., Stordal, F. ja Zerefos, C. (2005). Aviation radiative forcing in 2000: An update on IPCC (1999). *Meteorologische Zeitschrift*, 14(4), 555–561.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. ja Simoneit, B. R. T. (1999). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C<sub>1</sub> through C<sub>30</sub> Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science and Technology*, 33(10), 1578–1587.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. ja Simoneit, B. R. T. (2001). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C<sub>1</sub>–C<sub>29</sub> Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science and Technology*, 35(9), 1716–1728.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. ja Simoneit, B. R. T. (2002). Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C<sub>1</sub> – C<sub>32</sub> Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 36(6), 1169–1180.

Scheer, V., Kirchner, U., Casati, R., Vogt, R., Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Hock, N., Schneider, J., Weimer, S. ja Borrmann, S. (2005). Composition of Semi-volatile Particles from Diesel Exhaust. Emission Measurement and Testing 2005, SAE (2005), 10.4271/2005-01-0197.

Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., Borrmann, S., Kirchner, U., Vogt, R. ja Scheer, V. (2005). Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometric Analysis. *Environmental Science and Technology*, 39(16), 6153–6161.

Schulz, M., Textor, C., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Dentener, F., Guibert, S., Isaksen, I. S. A., Iversen, T., Koch, D., Kirkevåg, A., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J. E., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P. ja Takemura, T. (2006). Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(12), 5225–5246.

Schwab, J. J., Felton, H. D. ja Demerjian, K. L. (2004). Aerosol chemical composition in New York state from integrated filter samples: Urban/rural and seasonal contrasts. *Journal of Geophysical Research*, 109(D16), D16S05.

Schwartz, J., Dockery, D. W. ja Neas, L. M. (1996). Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles? *Journal of the Air and Waste Management Association*, 46(10), 927–939.

Seinfeld, J. H. ja Pankow, J. F. (2003). Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry*, 54, 121–140.

Seinfeld, J. H. ja Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc., 2. painos.

Shell (2013). Lubricants product data guide 2013. Shell Argina XL 40, medium-speed trunk-piston diesel engine oil. Shell Australia. Saatavissa: <http://s02.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/country/aus/downloads/pdf/lubricants/product-data-guide-marine-2013.pdf>.

Sidhu, S., Graham, J. ja Striebich, R. (2001). Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels. *Chemosphere*, 42(5–7), 681–690.

Simoneit, B. R. T. ja Mazurek, M. A. (1982). Organic matter of the troposphere–II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, 16(9), 2139–2159.

Simonen, P. (2015). Aerosolin nopea hapetus laminaarisessa läpivirtauskammiossa. Diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto.

Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreiro, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrasón, L. ja Öquist, M. G. (1999). Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research*, 104(D7), 8113–8152.

Sinha, P., Hobbs, P. V., Yokelson, R. J., Christian, T. J., Kirchstetter, T. W. ja Bruintjes, R. (2003). Emissions of trace gases and particles from two ships in the southern Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment*, 37(15), 2139–2148.

Smith, M. H. ja O'Dowd, C. D. (1996). Observations of accumulation mode aerosol composition and soot carbon concentrations by means of a high-temperature volatility technique. *Journal of Geophysical Research*, 101(D14), 19583–19591.

Spikes, H. (2004). The history and mechanisms of ZDDP. *Tribology Letters*, 17(3), 469–489.

Stockwell, W. R. ja Calvert, J. G. (1983). The mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> reaction. *Atmospheric Environment*, 17(11), 2231–2235.

Streets, D. G., Fu, J. S., Jang, C. J., Hao, J., He, K., Tang, X., Zhang, Y., Wang, Z., Li, Z., Zhang, Q., Wang, L., Wang, B. ja Yu, C. (2007). Air quality during the 2008 Beijing Olympic Games. *Atmospheric Environment*, 41(3), 480–492.

Sullivan, A. P., Weber, R. J., Clements, A. L., Turner, J. R., Bae, M. S. ja Schauer, J. J. (2004). A method for on-line measurement of water-soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophysical Research Letters*, 31(13), L13105.

Surawski, N. C., Miljevic, B., Ayoko, G. A., Elbagir, S., Stevanovic, S., Fairfull-Smith, K. E., Bottle, S. E. ja Ristovski, Z. D. (2011). Physicochemical characterization of particulate emissions from a compression ignition engine: The influence of biodiesel feedstock. *Environmental Science and Technology*, 45(24), 10337–10343.

Swanson, J. ja Kittelson, D. (2010). Evaluation of thermal denuder and catalytic stripper methods for solid particle measurements. *Journal of Aerosol Science*, 41, 1113–1122.

Timonen, H., Karjalainen, P., Saukko, E., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Simonen, P., Murtonen, T., Dal Maso, M., Kuuluvainen, H., Bloss, M., Ahlberg, E., Svenningsson, B., Pagels, J., Brune, W. H., Keskinen, J., Worsnop, D. R., Hillamo, R. ja Rönkkö, T. (2017). Influence of fuel ethanol content on primary emissions and secondary aerosol formation potential for a modern flex-fuel gasoline vehicle. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(8), 5311–5329.

- Tkacik, D. S., Presto, A. A., Donahue, N. M. ja Robinson, A. L. (2012). Secondary Organic Aerosol Formation from Intermediate-Volatility Organic Compounds: Cyclic, Linear, and Branched Alkanes. *Environmental Science and Technology*, 46(16), 8773–8781.
- Tkacik, D. S., Lambe, A. T., Jathar, S., Li, X., Presto, A. A., Zhao, Y., Blake, D., Meinardi, S., Jayne, J. T., Croteau, P. L. ja Robinson, A. L. (2014). Secondary Organic Aerosol Formation from in-Use Motor Vehicle Emissions Using a Potential Aerosol Mass Reactor. *Environmental Science and Technology*, 48(19), 11235–11242.
- Tobias, H. J., Beving, D. E., Ziemann, P. J., Sakurai, H., Zuk, M., McMurry, P. H., Zarling, D., Waytulonis, R. ja Kittelson, D. B. (2001). Chemical Analysis of Diesel Engine Nanoparticles Using a Nano-DMA/Thermal Desorption Particle Beam Mass Spectrometer. *Environmental Science and Technology*, 35(11), 2233–2243.
- TSI (2006). Engine Exhaust Particle Size Spectrometer Model 3090. Operation and Service Manual.
- TSI (2012). Condensation Particle Counter Model 3775. Saatavissa: [http://tsi.com/uploadedFiles/\\_Site\\_Root/Products/Literature/Spec\\_Sheets/3775\\_2980343.pdf](http://tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3775_2980343.pdf).
- Turunen, R. (2002). Palaminen polttomootorissa. Teoksessa Poltto ja palaminen, toimittanut R. Raiko, J. Saastamoinen, M. Hupa ja I. Kurki-Suonio, ss. 504–533. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä.
- Twomey, S. (1968). On the composition of cloud nuclei in the northeastern United States. *Journal de Recherches Atmospheriques*, 3, 281–285.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. ja Jimenez, J. L. (2009). Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(9), 2891–2918.
- Ushakov, S., Valland, H., Nielsen, J. B. ja Hennie, E. (2013). Particle size distributions from heavy-duty diesel engine operated on low-sulfur marine fuel. *Fuel Processing Technology*, 106, 350–358.
- Utsunomiya, S., Jensen, K. A., Keeler, G. J. ja Ewing, R. C. (2004). Direct identification of trace metals in fine and ultrafine particles in the Detroit urban atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 38(8), 2289–2297.
- Van Dingenen, R. ja Raes, F. (1991). Determination of the Condensation Accommodation Coefficient of Sulfuric Acid on Water-Sulfuric Acid Aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 15(2), 93–106.

Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H. E., Siivola, E., Petäjä, T. ja Kulmala, M. (2011). Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*, 45(4), 533–542.

Vermeire, B. M. (2012). Everything You Need to Know About Marine Fuels. Chevron. Saatavissa: [http://www.chevronmarineproducts.com/content/dam/chevron-marine/Brochures/Chevron\\_EverythingYouNeedToKnowAbout-Fuels\\_v3\\_1a\\_DESKTOP.pdf](http://www.chevronmarineproducts.com/content/dam/chevron-marine/Brochures/Chevron_EverythingYouNeedToKnowAbout-Fuels_v3_1a_DESKTOP.pdf)

Villani, P., Picard, D., Marchand, N. ja Laj, P. (2007). Design and Validation of a 6-Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer (VTDMA). *Aerosol Science and Technology*, 41(10), 898–906.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. ja Molina, M. J. (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33(17), L17811.

Wang, S. C. ja Flagan, R. C. (1990). Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology*, 13(2), 230–240.

Wang, J., Wu, F., Xiao, J. ja Shuai, S. (2009). Oxygenated blend design and its effects on reducing diesel particulate emissions. *Fuel*, 88(10), 2037–2045.

Weber, R. J., Sullivan, A. P., Peltier, R. E., Russell, A., Yan, B., Zheng, M., de Gouw, J., Warneke, C., Brock, C., Holloway, J. S., Atlas, E. L. ja Edgerton, E. (2007). A study of secondary organic aerosol formation in the anthropogenic-influenced southeastern United States. *Journal of Geophysical Research*, 112(D13), D13302.

Wehner, B., Philippin, S. ja Wiedensohler, A. (2002). Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 33(7), 1087–1093.

Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Scheer, V. ja Vogt, R. (2004). Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. *Atmospheric Environment*, 38(36), 6081–6090.

Willeke, K. ja Baron, P. A. (1993). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, USA.

Woodyard, D. (2009). *Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines*. Elsevier, 8. painos.

Worobiec, A., de Hoog, J., Osán, J., Szalóki, I., Ro, C.-U. ja Van Grieken, R. (2003). Thermal stability of beam sensitive atmospheric aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(3), 479–496.

Yoon, S., Hu, S., Kado, N. Y., Thiruvengadam, A., Collins, J. F., Gautam, M., Herner, J. D. ja Ayala, A. (1988). Chemical and toxicological properties of emissions from CNG transit buses equipped with three-way catalysts compared to lean-burn engines and oxidation catalyst technologies. *Journal of Aerosol Science*, 19, 387–389.

Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R. ja Jimenez, J. L. (2005). Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3289–3311.

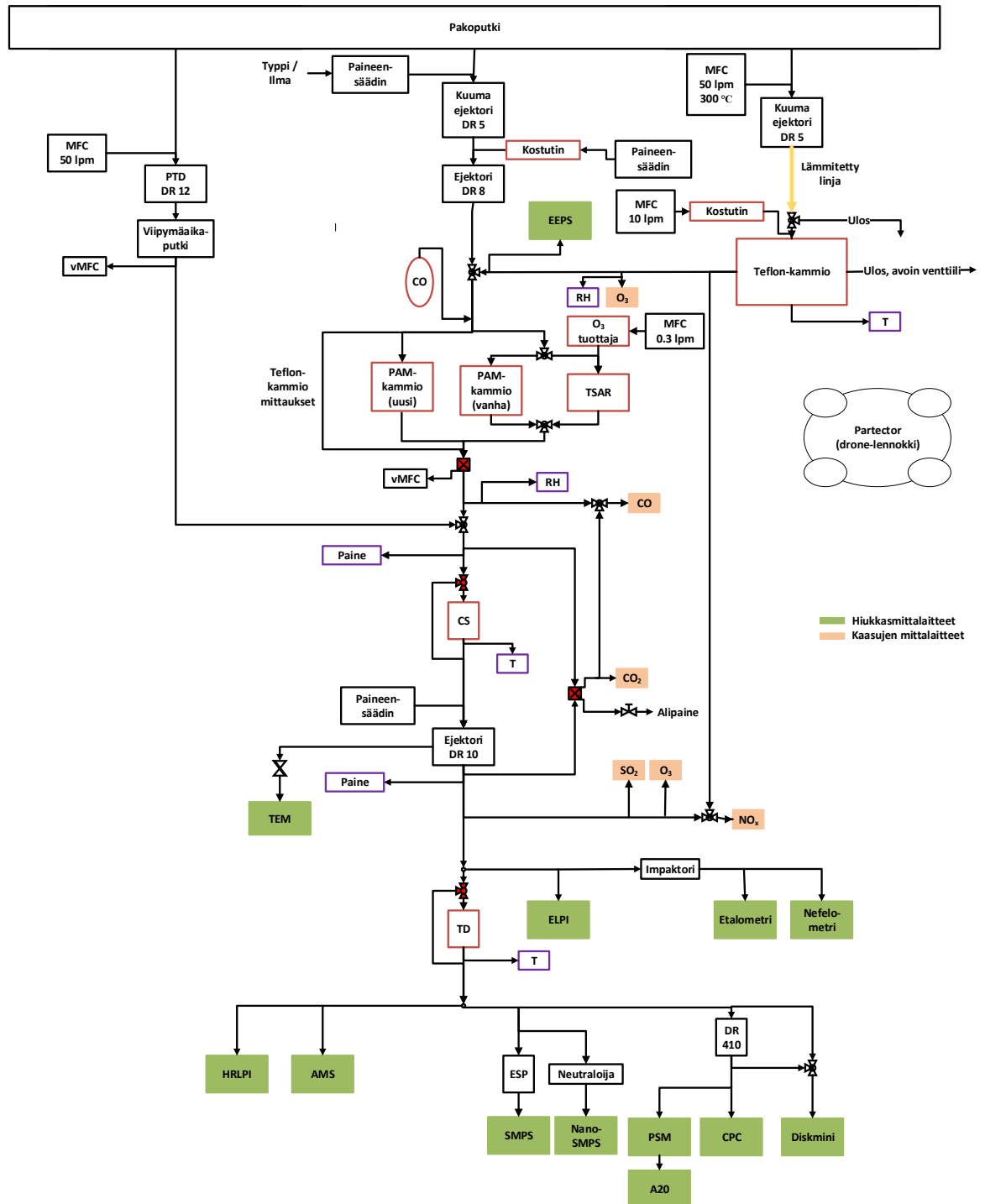
Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. ja Worsnop, D. R. (2007). Ubiquity and Dominance of Oxygenated Species in Organic Aerosols in Anthropogenically-Influenced Northern Hemisphere Midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34(13), L13801.

Zhang, Q. H., Zhang, J. P. ja Xue, H. W. (2010). The challenge of improving visibility in Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 7821–7827.

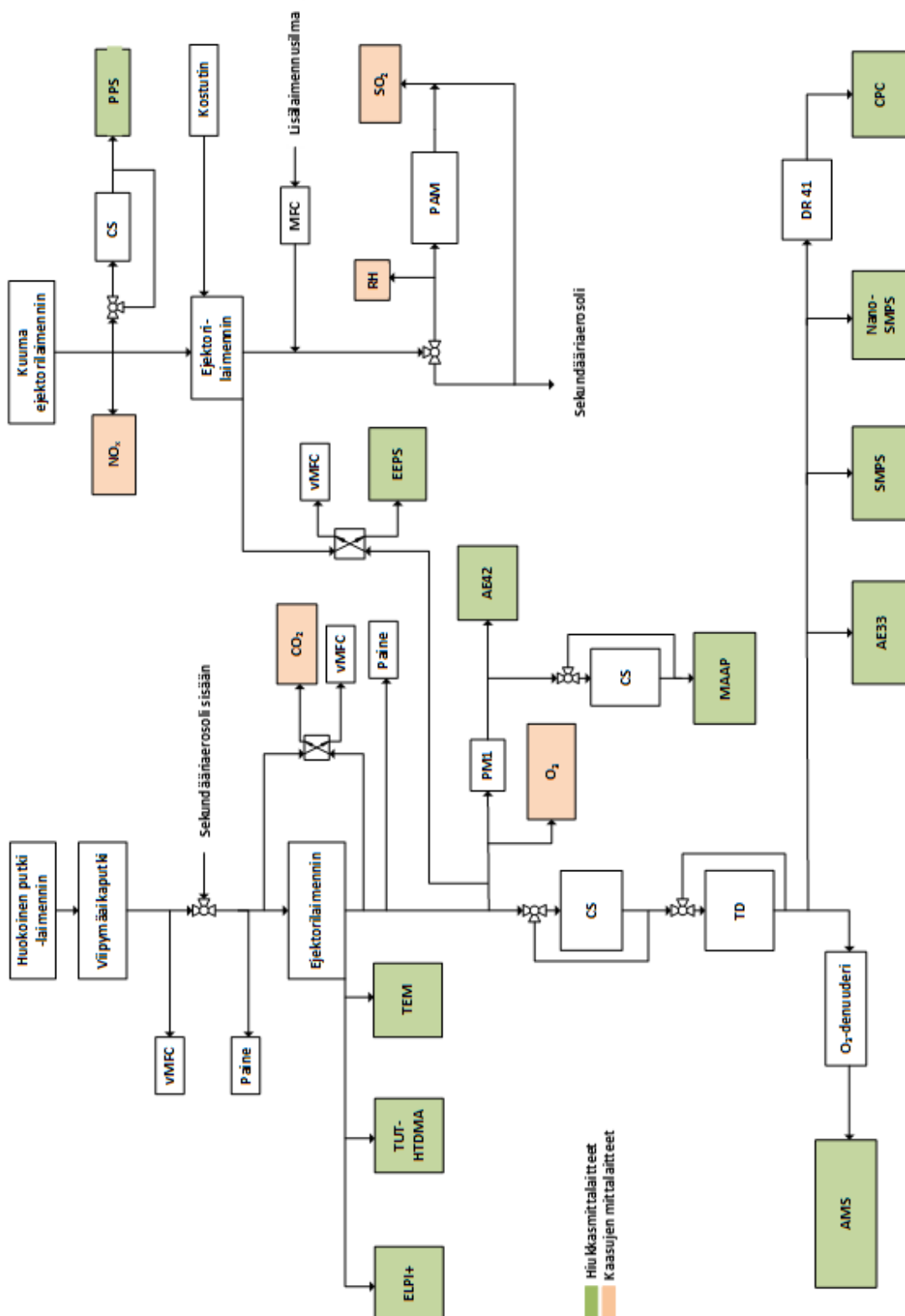
Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. ja Sun, Y. (2011). Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(10), 3045–3067.

Zhao, Y., Hennigan, C. J., May, A. A., Tkacik, D. S., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Borbon, A. ja Robinson, A. L. (2014). Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science and Technology*, 48(23), 13743–13750.

# LIITE A: HERE-PROJEKTIN MITTAUSJÄRJESTELY



## LIITE B: SEA-EFFECTS BC -PROJEKTIN MITTAUSJÄRJESTELY





## LIITE C: KEMIALLISET KOOSTUMUKSET POLTTOAINEITTAIN ERI MITTAUSTILANTEISSA

*Taulukko 1. SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan primääripäästön kemialliset koostumukset eri polttoaineille 75 %:n kuormalla (kts. kuva 5.5).*

Polttoaine	Org (µg/m3)	NO3 (µg/m3)	SO4 (µg/m3)	NH4 (µg/m3)	Cl (µg/m3)	BC (µg/m3)	Summa (µg/m3)
MDO perus	1881.506	1.125	65.827	0.058	0.047	1700	3648.562
MDO CS	181.247	0.428	10.994	0.023	0.055	1600	1792.746
IFO perus	2384.678	1.494	290.305	0.834	1.049	1700	4378.360
IFO CS	262.207	1.034	32.698	0.100	1.409	1500	1797.448
HFO perus	21001.309	118.502	16337.548	0.029	2.449	4400	41859.836
HFO CS	2541.271	27.841	5039.876	3.596	3.056	4300	11915.641
BIO perus	719.282	0.930	36.366	0.133	0.475	1300	2057.186
BIO CS	196.215	0.900	13.358	0.051	0.620	1200	1411.145

*Taulukko 2. SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan primääripäästön kemialliset koostumukset eri polttoaineille 25 %:n kuormalla (kts. kuva 5.7).*

Polttoaine	Org (µg/m3)	NO3 (µg/m3)	SO4 (µg/m3)	NH4 (µg/m3)	Cl (µg/m3)	BC (µg/m3)	Summa (µg/m3)
MDO perus	7533.639	3.334	44.910	0.098	0.068	16900	24482.049
MDO CS	642.932	1.389	16.057	0.105	0.071	15800	16460.554
IFO perus	22559.809	7.411	385.490	2.007	2.276	31100	54056.993
IFO CS	1228.020	3.366	95.111	0.281	2.547	26900	28229.324
HFO perus	19753.125	12.527	5109.907	0.008	2.083	9600	34477.651
HFO CS	1365.988	5.427	807.228	1.445	1.599	8900	11081.688
BIO perus	8628.496	3.645	15.329	0.019	0.117	11000	19647.605
BIO CS	344.114	2.221	10.035	0.039	0.154	9900	10256.563

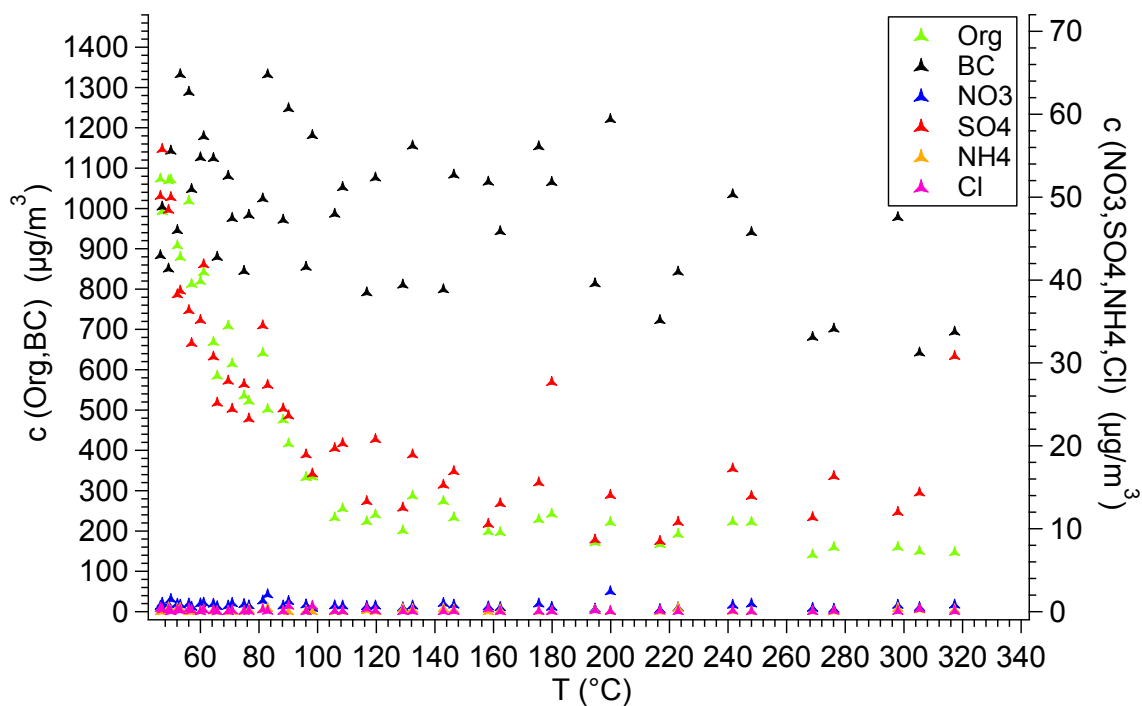
*Taulukko 3. SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästön kemialliset koostumukset eri polttoaineille 75 %:n kuormalla (kts. kuva 5.9).*

Polttoaine	Org (µg/m3)	NO3 (µg/m3)	SO4 (µg/m3)	NH4 (µg/m3)	Cl (µg/m3)	BC (µg/m3)	Summa (µg/m3)
MDO perus	19793.011	1585.330	19697.688	1.652	22.851	2600	43700.531
MDO CS	465.175	5.713	18.046	0.533	5.168	1700	2194.635
IFO perus	18984.109	214.789	67628.979	112.925	25.140	2100	89065.942
IFO CS	509.185	6.012	73.541	0.832	7.221	500	1096.791
HFO perus	115766.526	7277.513	291947.070	51.495	117.986	3800	418960.590
HFO CS	5827.340	93.563	6012.074	4.404	16.236	2700	14653.618
BIO perus	2128.850	96.688	110.325	1.229	4.049	1200	3541.141
BIO CS	187.269	5.933	9.388	0.376	3.504	1200	1406.471

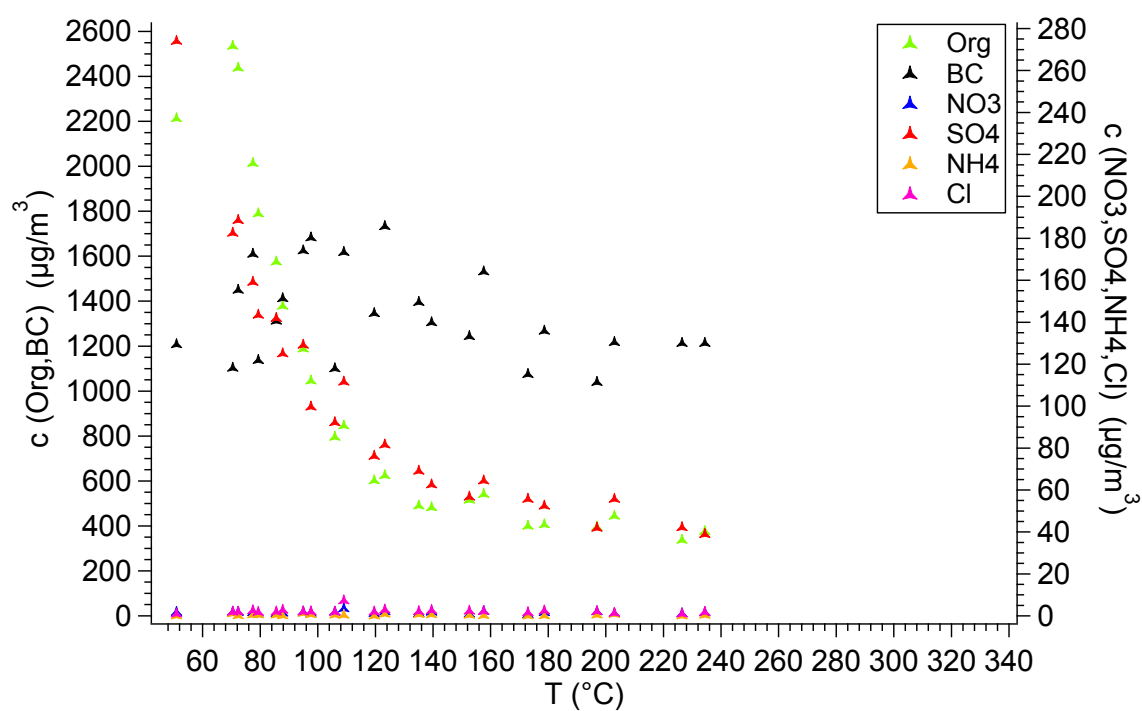
*Taulukko 4. SEA-EFFECTS BC -projektin mittauskampanjan ikäännytetyn päästön kemialliset koostumukset eri polttoaineille 25 %:n kuormalla (kts. kuva 5.11).*

Polttoaine	Org (µg/m3)	NO3 (µg/m3)	SO4 (µg/m3)	NH4 (µg/m3)	Cl (µg/m3)	BC (µg/m3)	Summa (µg/m3)
MDO perus	37442.800	3218.043	8123.022	9.100	17.126	12300	61110.091
MDO CS	4190.268	210.841	75.949	0.630	6.208	11100	15583.895
IFO perus	31137.374	474.088	72413.660	19.329	16.575	17300	121361.027
IFO CS	1954.587	18.090	141.678	0.729	3.432	15400	17518.516
HFO perus	57734.426	2071.524	153440.634	0.000	23.978	13700	226970.561
HFO CS							
BIO perus	12920.682	282.289	128.736	1.181	1.613	10200	23534.500
BIO CS	335.594	7.554	8.765	0.412	1.186	10300	10653.510

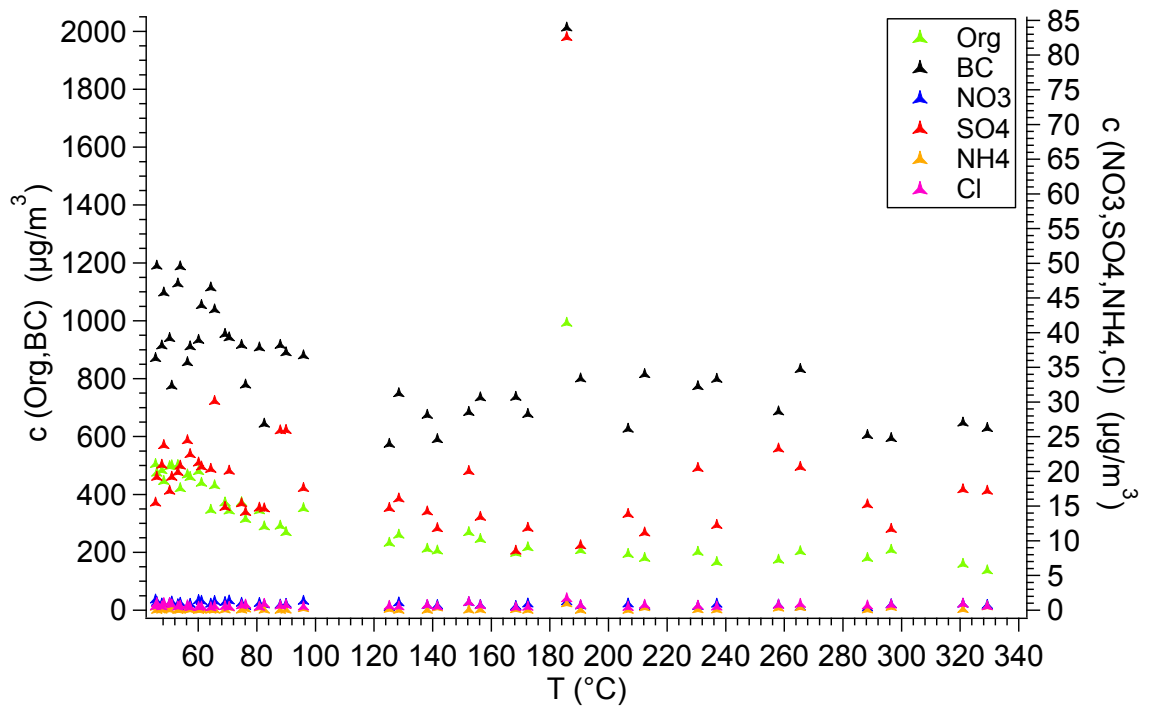
## LIITE D: TERMODENUUDERIN LÄMPÖTILARAMPPIMITTAUKSET SEA-EFFECTS BC -PROJEKTIN MITTAUSKAMPANJASTA



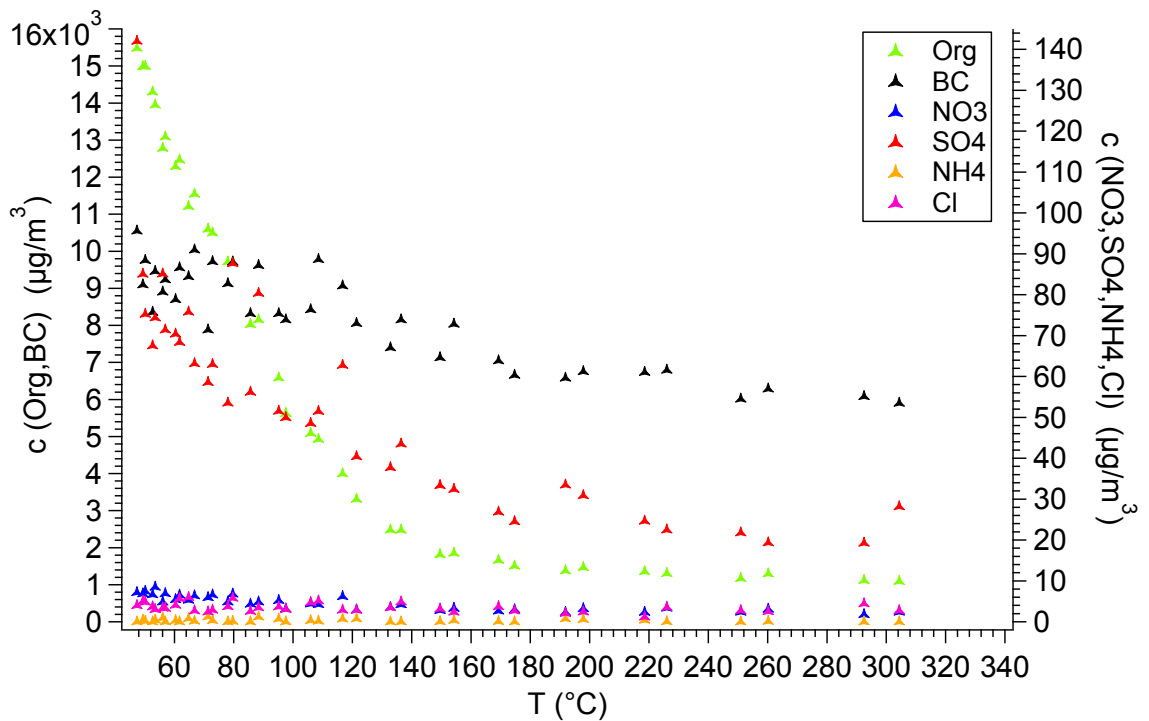
*Primääripäästön lämpötilaramppimittaus MDO:lle 75 %:n kuormalla.*



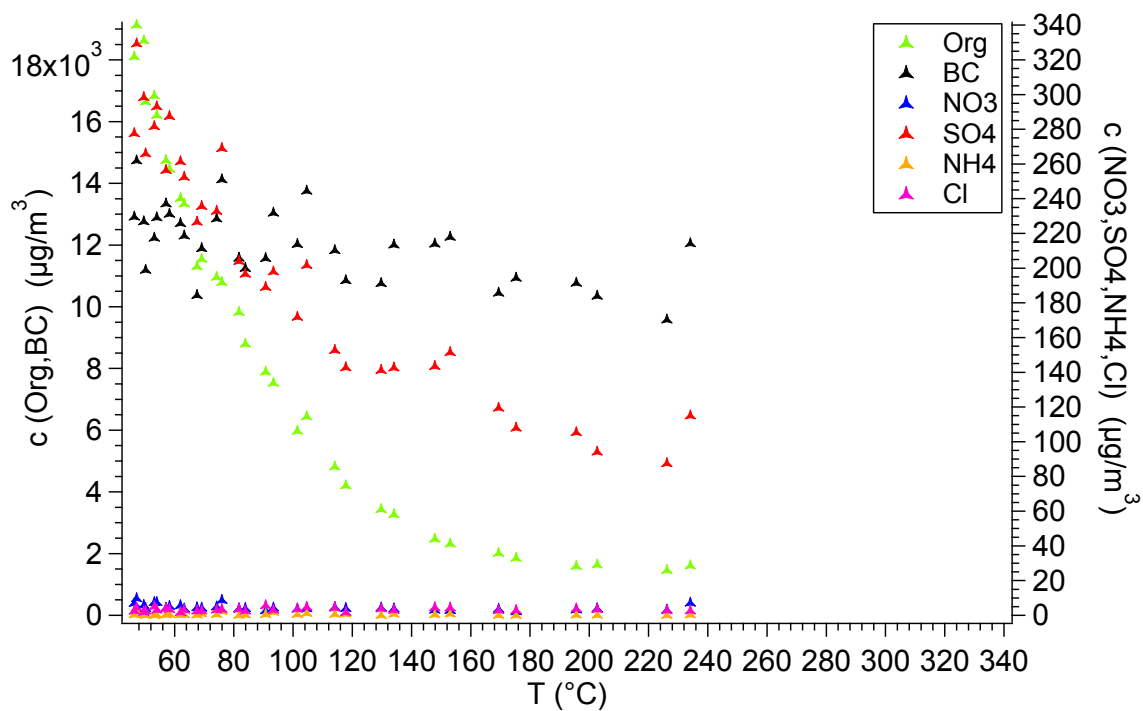
*Primääripäästön lämpötilaramppimittaus IFO:lle 75 %:n kuormalla.*



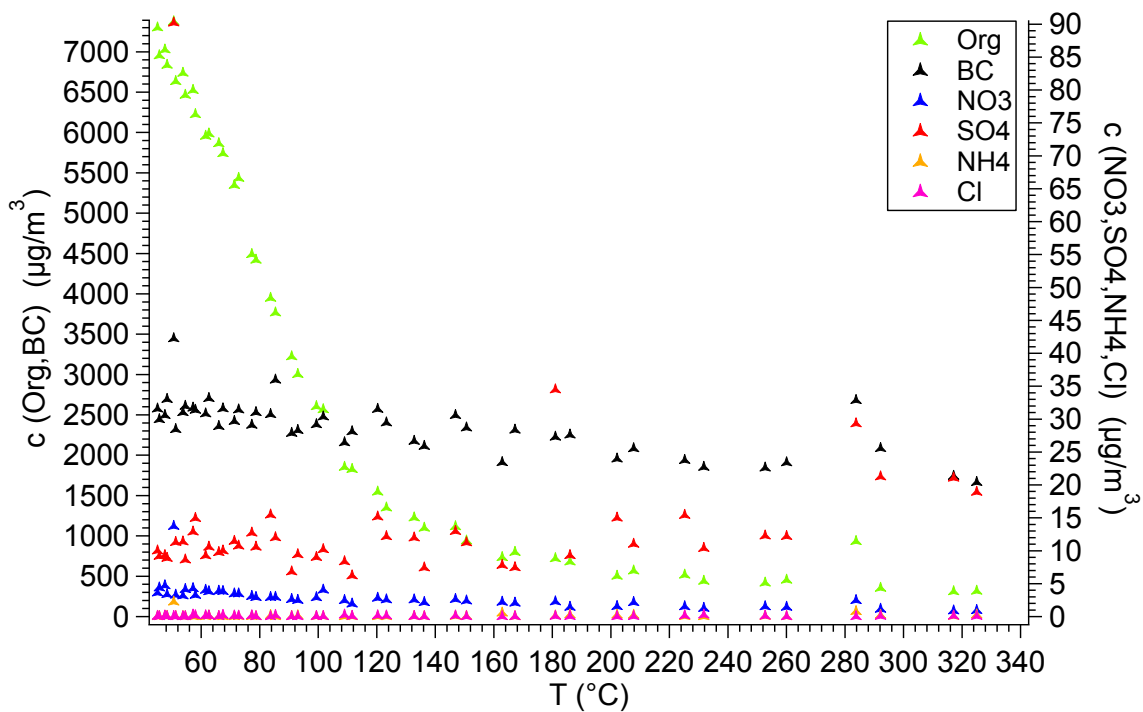
*Primääripäästön lämpötilaramppimittaus BIO:lle 75 %:n kuormalla.*



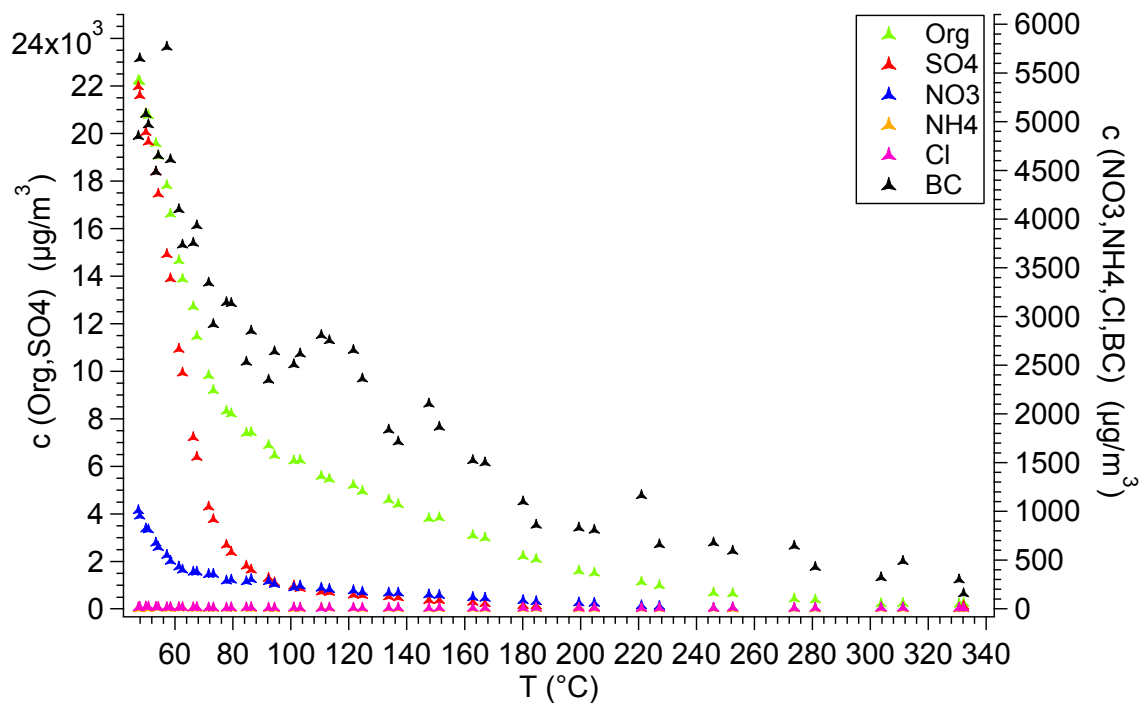
*Primääripäästön lämpötilaramppimittaus MDO:lle 25 %:n kuormalla.*



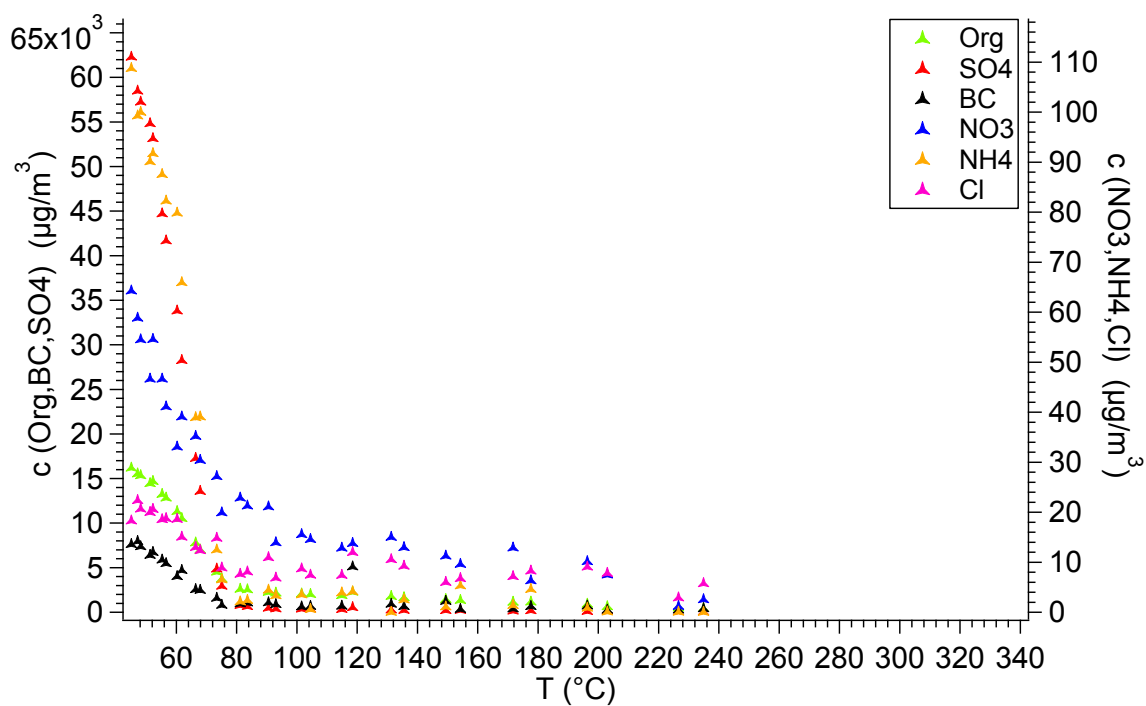
*Primääripäästön lämpötilaramppimittaus IFO:lle 25 %:n kuormalla.*



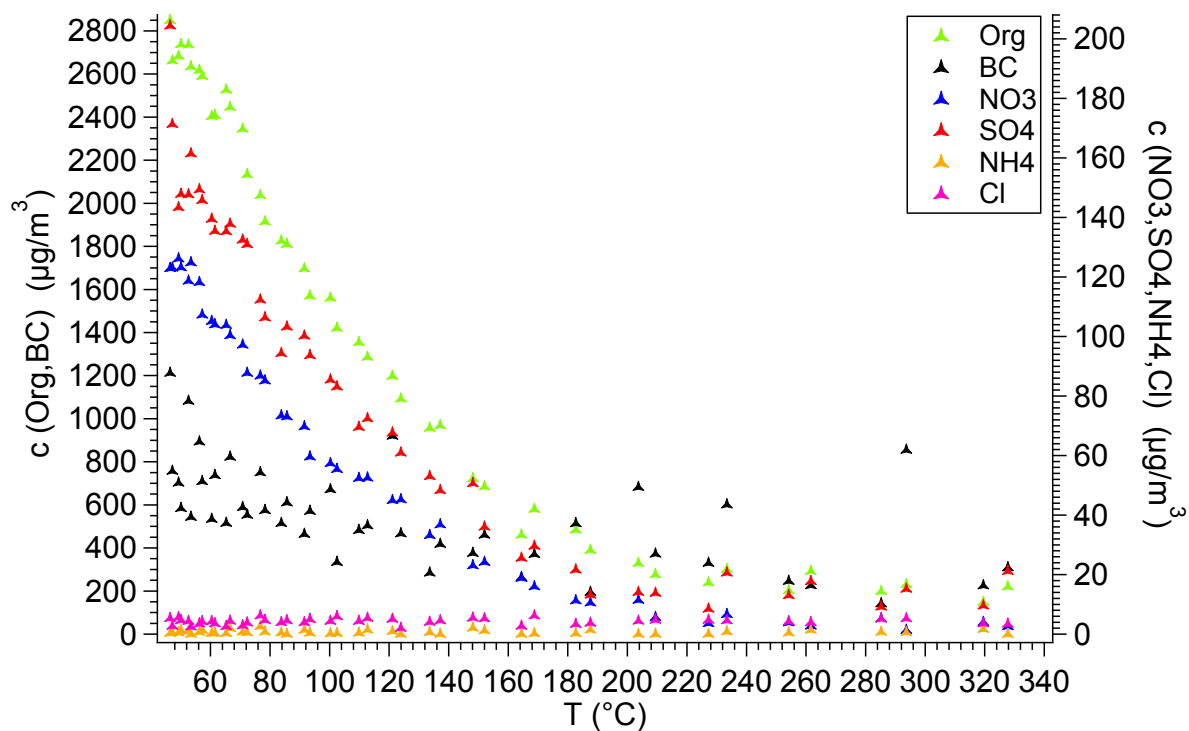
*Primääripäästön lämpötilaramppimittaus BIO:lle 25 %:n kuormalla.*



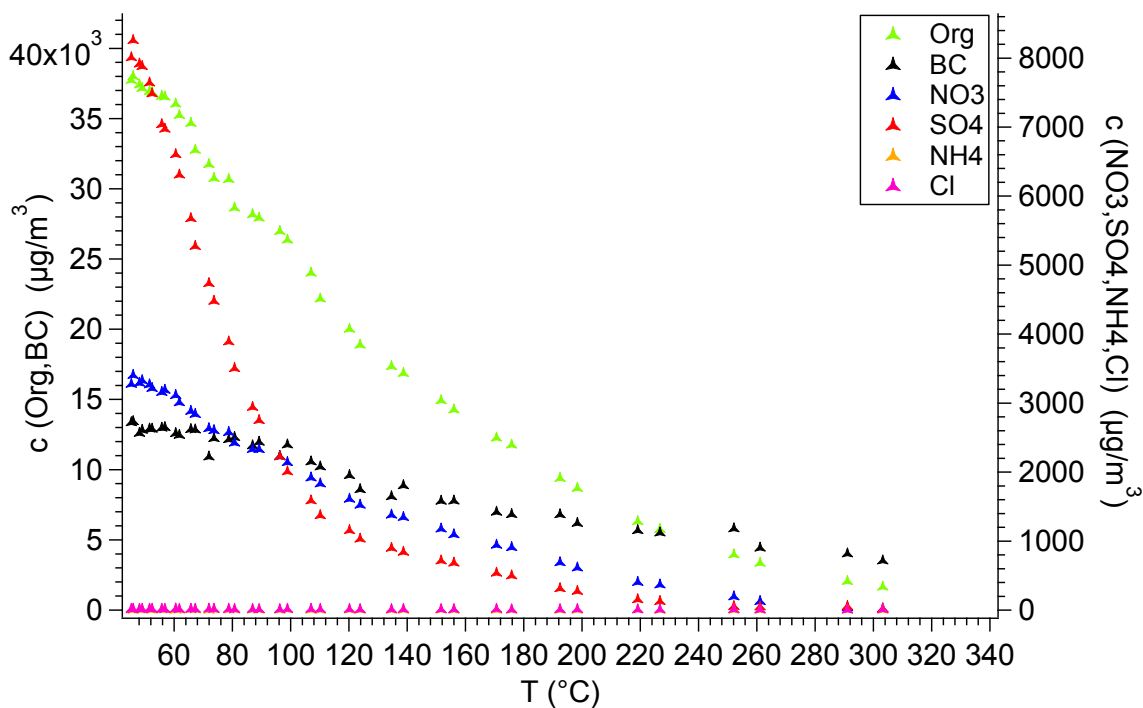
*Ikäntyneen päästön (230 V) lämpötilaramppimittaus MDO:lle 75 %:n kuormalla.*



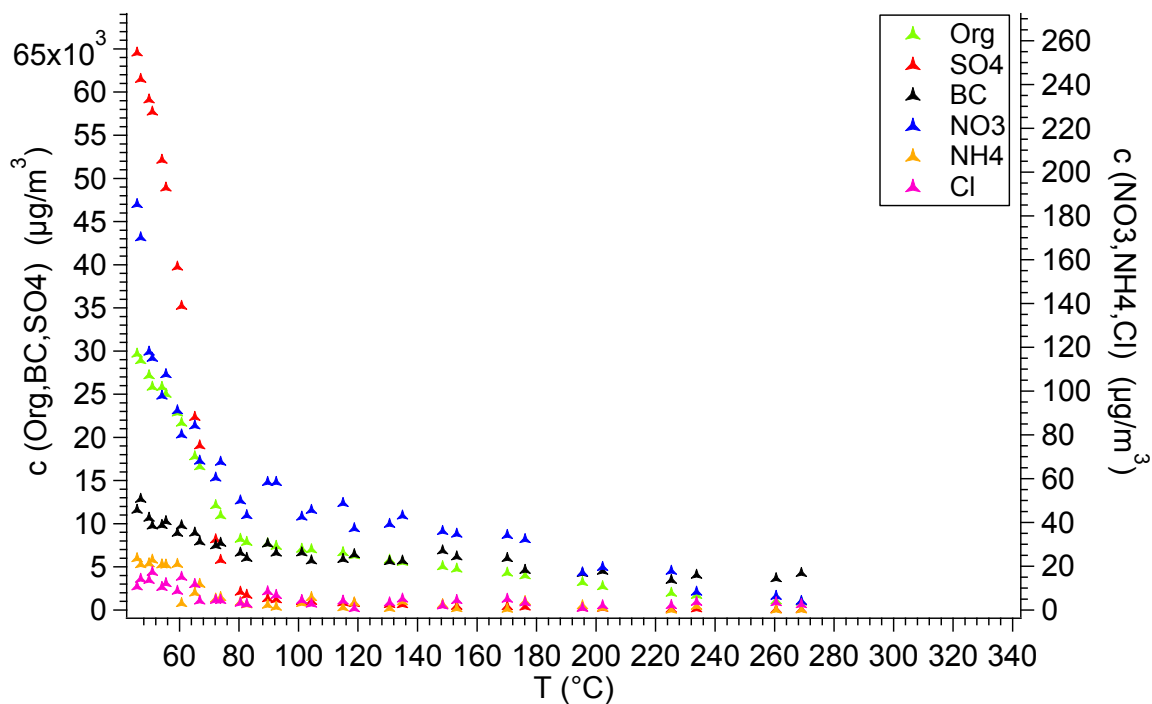
*Ikäntyneen päästön (230 V) lämpötilaramppimittaus IFO:lle 75 %:n kuormalla.*



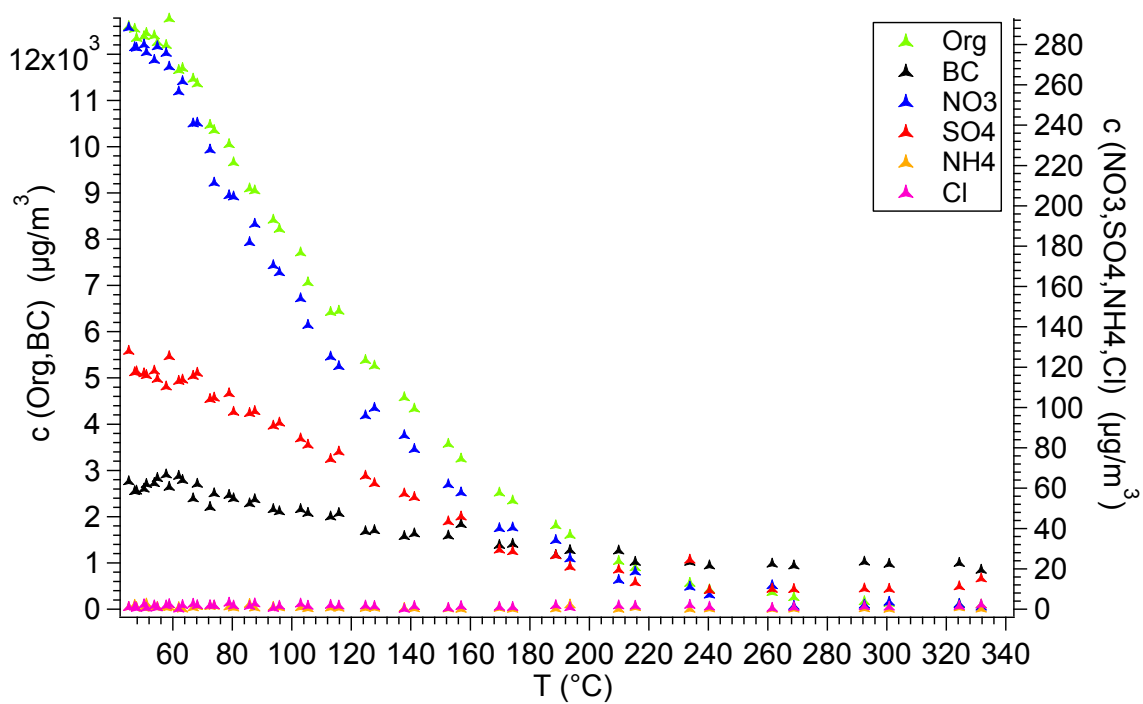
*Ikääntyneen päästön (230 V) lämpötilaramppimittaus BIO:lle 75 %:n kuormalla.*



*Ikääntyneen päästön (230 V) lämpötilaramppimittaus MDO:lle 25 %:n kuormalla.*



*Ikäntyneen päästön (230 V) lämpötilaramppimittaus IFO:lle 25 %:n kuormalla.*



*Ikäntyneen päästön (230 V) lämpötilaramppimittaus BIO:lle 25 %:n kuormalla.*